

# THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

**M. P. VAILLANT,**

Agrégé de Physique,

Chef des Travaux à la Faculté des Sciences de l'Université de Lyon.

1<sup>re</sup> THÈSE. — ÉTUDE SPECTROPHOTOMÉTRIQUE SUR QUELQUES  
ÉLECTROLYTES EN SOLUTION.

2<sup>e</sup> THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 20 décembre 1902, devant la Commission d'Examen.

MM. BARBIER, *Président.*  
GOUY, } *Examineurs.*  
VAUTIER, }

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,  
Quai des Grands-Augustins, 55.

1902







# THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

**M. P. VAILLANT,**

Agrégé de Physique,

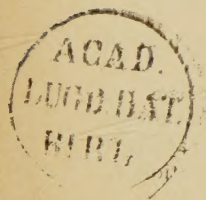
Chef des Travaux à la Faculté des Sciences de l'Université de Lyon.

1<sup>re</sup> THÈSE. — ÉTUDE SPECTROPHOTOMÉTRIQUE SUR QUELQUES  
ÉLECTROLYTES EN SOLUTION.

2<sup>e</sup> THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le        décembre 1902, devant la Commission d'Examen.

MM. BARBIER,    *Président.*  
GOUY,            *Examinateurs.*  
VAUTIER,        }



PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,  
Quai des Grands-Augustins, 55.

1902

# UNIVERSITÉ DE LYON.

## FACULTÉ DES SCIENCES DE LYON.

|                                                    |                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                    |
|----------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|
|                                                    | MM.                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                    |
| Doyen.....                                         | DEPÉRET, I.                                                                                                                                                                            | Correspondant de l'Institut.                       |
| Assesseur.....                                     | VIGNON, I.                                                                                                                                                                             |                                                    |
| Professeur honoraire.                              | LAFON,  I.                                                                                            |                                                    |
| Professeurs.....                                   | ANDRÉ,  I.                                                                                            | Astronomie physiq.                                 |
|                                                    | BARBIER,  I.                                                                                          | Chimie générale.                                   |
|                                                    | GOUY, I.                                                                                                                                                                               | Physique.                                          |
|                                                    | GÉRARD,  I.                                                                                           | Botanique.                                         |
|                                                    | DUBOIS,  I.                                                                                           | Physiologie générale et comparée.                  |
|                                                    | DEPÉRET, I.                                                                                                                                                                            | Géologie.                                          |
|                                                    | KOEHLER, I.                                                                                                                                                                            | Zoologie.                                          |
|                                                    | OFFRET, I.                                                                                                                                                                             | Minéralogie théorique et appliquée.                |
|                                                    | VIGNON, I.                                                                                                                                                                             | Chimie appliquée à l'Industrie et à l'Agriculture. |
|                                                    | FLAMME, I.                                                                                                                                                                             | Mathématiques appliquées.                          |
| Professeur adjoint....                             | VESSIOT, I.                                                                                                                                                                            | Mathém. pures.                                     |
|                                                    | VAUTIER, I.                                                                                                                                                                           | Physique.                                          |
| Chargés de cours et<br>Maîtres de conférences..... | RIGOLLOT, I.                                                                                                                                                                         | Phys. industrielle.                                |
|                                                    | RICHE, I.                                                                                                                                                                            | Géologie.                                          |
|                                                    | COUVREUR, I.                                                                                                                                                                         | Physiologie.                                       |
|                                                    | AUTONNE,  I.                                                                                      | Mathématiques.                                     |
|                                                    | COUTURIER, A.                                                                                                                                                                        | Chimie appliquée.                                  |
|                                                    | CARTAN, A.                                                                                                                                                                           | Mathématiques.                                     |
|                                                    | RAY, A.                                                                                                                                                                              | Botanique.                                         |
|                                                    | DARBOUX, A.                                                                                                                                                                          | Zoologie.                                          |
|                                                    | BÉNARD.....                                                                                                                                                                                                                                                             | Physique.                                          |
|                                                    | LAGRULA.....                                                                                                                                                                                                                                                            | Astronomie.                                        |
| Secrétaire.....                                    | CHANTRE,   I.  | Antropologie.                                      |
|                                                    | GRIGNARD, A.                                                                                                                                                                         | Chimie générale.                                   |
|                                                    | BEAUDUN, I.                                                                                                                                                                          |                                                    |

A

**MONSIEUR LE PROFESSEUR GOUY,**

Hommage de respectueuse reconnaissance.



Digitized by the Internet Archive  
in 2026

---

# PREMIÈRE THÈSE.

---

ÉTUDE SPECTROPHOTOMÉTRIQUE

DE

QUELQUES ÉLECTROLYTES EN SOLUTION.

---

## Introduction.

La théorie des ions est, à l'heure actuelle, trop connue pour qu'il soit nécessaire de faire de son exposé l'introduction à cette étude, qui est celle d'une de ses conséquences les plus directes.

J'insisterai uniquement sur ce point que les ions ont une individualité propre, distincte de celle de la molécule dont ils proviennent, et qu'il est hors de doute, aujourd'hui, qu'ils interviennent pour leur part dans les propriétés physiques de la solution. C'est ainsi qu'ils jouent le rôle de molécules complètes dans l'établissement de la pression osmotique, du point de congélation, de la tension de vapeur, de la tension superficielle, etc.

Enfin, les ions sont les seuls véhicules d'électricité à l'intérieur de l'électrolyte, et cette propriété, jointe aux précédentes qui les rapprochent des molécules proprement dites, a conduit S. Arrhenius à une hypothèse toute récente sur la nature des ions, qu'il considère comme des molécules résultant de l'union des radicaux ions à deux

éléments nouveaux, les *électrons positif et négatif*, caractérisés par une propriété spéciale, qu'ils transportent dans leurs composés et qui fait que ceux-ci paraissent électrisés.

Quoi qu'il en soit de cette hypothèse, puisque les ions se comportent comme des molécules, de propriétés définies, ils doivent avoir une couleur propre, indépendante de l'électrolyte dont ils proviennent.

C'est cette conséquence immédiate de la théorie des ions, encore insuffisamment établie, qu'on s'est proposé de vérifier.

Cette vérification est, d'ailleurs, dans le cas général, assez complexe. On la réduit au maximum de simplicité en s'adressant au cas particulier d'un sel métallique dont un seul ion est coloré.

On dira d'ailleurs, toujours au point de vue de la théorie des ions, qu'un ion est incolore lorsqu'il peut exister dans des solutions dont l'absorption ne diffère pas de celle du dissolvant. Les ions  $\text{SO}_4$  ou  $\text{K}$ , par exemple, sont incolores, puisque les solutions étendues de  $\text{SO}_4\text{K}^2$  qui les renferment n'absorbent pas plus que l'eau pure.

C'est ce cas particulier simple qu'on s'est borné jusqu'à présent à examiner.

#### Historique.

Les variations de coloration des solutions avec la concentration, la température et la nature du dissolvant, ont déjà fait l'objet de nombreux travaux. Il n'y a guère toutefois que les plus récents qui aient été entrepris pour servir de contrôle à la théorie des ions.

Gladstone ayant, il y a 50 ans, déduit de mesures approximatives que, dans les solutions métalliques de concentrations moyennes, l'absorption est la somme de deux termes caractéristiques des radicaux acide et basique du sel, cette loi additive fut admise sans discussion, et les

premiers chercheurs se préoccupèrent uniquement de l'étendre à la série organique.

En 1887, G. Krüss étudie les modifications qu'apporte dans la coloration la substitution à des atomes d'hydrogène de radicaux hydrocarbonés et déduit de ses travaux que ces modifications sont caractéristiques du radical substitué.

L'année suivante, Stenger conclut dans le même sens : il étudie, en particulier, les déplacements de la bande d'absorption de la rosaniline par substitution progressive aux atomes d'hydrogène de groupements phényl et méthyl.

Le déplacement marche toujours dans le sens des  $\lambda$  décroissants, à mesure que se continue la substitution.

Le premier, en 1891, O. Knoblauch met en doute la loi de Gladstone et fait intervenir la concentration dans la coloration. Dans des expériences d'ailleurs assez grossières, mais où il fait varier l'épaisseur des liquides traversés de  $0^m$  à  $8^m$  et, par conséquent, la concentration dans des limites très étendues, il montre que, pour la plupart des sels, la couleur est fonction de la concentration et tend vers une limite lorsque celle-ci tend vers zéro. L'auteur ne vise d'ailleurs que la loi de Gladstone et ne songe point à interpréter ses résultats au point de vue de la théorie des ions.

Ce n'est guère qu'en 1892 que celle-ci entre en jeu, pour faire, avec Ostwald, l'objet d'un travail de vérification considérable, limité toutefois au cas particulier où, l'électrolyte étant complètement dissocié, sa couleur ne dépend que de celle de ses ions.

Ostwald se propose de démontrer que *des électrolytes complètement dissociés qui ont un ion commun coloré et l'ion non commun incolore ont même spectre d'absorption.*

Il emploie pour cette vérification deux procédés qui consistent, l'un à superposer sur une même photographie les spectres à comparer, l'autre à noter, à l'aide d'un

réticule qu'entraîne une vis micrométrique, les positions des limites d'ombre dans ces divers spectres.

Les deux méthodes confirment pleinement les prévisions de la théorie. Sur près de trois cents cas examinés, il n'y a qu'une dizaine d'exceptions qu'Ostwald explique par l'hydrolyse dans le cas des sels à acide ou base faibles, ou par l'existence dans la liqueur de sels à l'état colloïdal, c'est-à-dire insolubles et partant non dissociés.

Qu'il s'agisse de reproductions photographiques ou de mesures directes, le procédé de comparaison, basé sur la limitation des bandes d'absorption, laisse une large place aux appréciations personnelles et ne peut guère être regardé que comme qualitatif. Toutefois, en raison de leur multiplicité et de leur diversité, les expériences d'Ostwald semblaient concluantes, au moins pour la vérification particulière qu'il s'était proposée.

Cependant, quelques mois après la publication du travail précédent, tout fut remis en question par un chercheur italien, M. Magnanini, qui, sans nier les résultats obtenus par Ostwald, prétendit établir :

1° Que différents sels peuvent avoir des *spectres identiques* sans renfermer nécessairement un même ion coloré ;

2° Qu'un changement dans le degré de dissociation d'un sel coloré n'entraîne pas nécessairement un changement dans l'absorption, même lorsque, sur les deux parties du sel, partie non dissociée et partie dissociée, l'une est indubitablement non colorée.

Magnanini base sa démonstration sur les faits suivants :

1° L'acide violurique, en dissolution étendue, est incolore ; s'il paraît faiblement coloré, c'est que l'eau employée comme dissolvant contient des bases alcalines. Donc, l'ion violurique est incolore ;

2° Les solutions étendues des violurates de K, Na et Am sont rouges et leurs coefficients d'absorption sont égaux. D'après ce qui précède, cette identité de coloration ne

peut s'interpréter par la présence commune de l'ion violurique ;

3° Si l'on recule, par l'addition, aux solutions de violurates de K et Na, d'une quantité convenable du nitrate correspondant, le degré de dissociation de 25 pour 100 environ de sa valeur, l'absorption des solutions n'est pas modifiée.

De ces constatations Magnanini conclut :

« L'hypothèse d'après laquelle la partie dissociée des électrolytes a une couleur différente de la partie non dissociée est en contradiction avec les faits ; et si les permanganates donnent le même spectre, si les sels de Cu, Co, Fe et certains autres métaux sont colorés de façon identique, cela résulte non de ce que ces substances ont le même ion coloré, mais du fait général que les sels d'un seul et même métal proviennent du même degré d'oxydation. Si les sels ferreux et ferriques ont des colorations différentes, cela résulte, non d'une différence de couleur des ions Fe et Fe<sup>2</sup>, mais d'une influence constante d'après laquelle le passage d'un degré d'oxydation à un autre amène toujours un changement dans la coloration. »

L'argument sur lequel Magnanini basait ces conclusions paraissait sérieux ; deux élèves d'Ostwald, Wagner (1893) et Donnan (1896) entreprirent cependant de le réfuter.

Suivons d'abord Wagner dans sa démonstration :

1° La cause qui colore les solutions d'acide violurique n'est pas celle que donne Magnanini ; en évitant la formation des alcalis dans l'eau distillée employée comme dissolvant, la solution obtenue est encore colorée.

Au surplus, si la couleur de la solution était due à la présence de violurates alcalins, en étendant de plus en plus cette solution, on augmenterait dans le même rapport la quantité de violurates formés, et l'absorption devrait croître proportionnellement à la dilution. Or, elle croît beaucoup moins vite et proportionnellement au degré de dissociation.

De là on conclut que, si les solutions d'acide violurique sont peu colorées, c'est qu'elles sont peu dissociées, que la molécule d'acide est incolore et que c'est, au contraire, l'ion violurique qui est coloré.

2° Si les violurates de K, Na et Am ont même spectre, c'est que leurs molécules ont sensiblement même couleur que l'ion violurique. Au surplus, les nombres fournis par Magnanini témoignent d'une petite différence entre les trois sels, laquelle va en croissant avec la concentration.

3° En raison même de cette faible différence d'absorption, l'influence des nitrates alcalins sur la dissociation ne peut correspondre qu'à une très petite variation dans la couleur de la solution. L'expérience, pour être démonstrative, aurait dû être faite sur l'acide violurique, dont la molécule est sensiblement incolore.

4° Enfin, les deux violurates les plus solubles, ceux de magnésium et de beryllium, ont, en solution concentrée, une couleur très différente de celle de leurs solutions diluées. Ces dernières sont violettes comme les solutions des violurates alcalins.

Ce qui prouve, d'ailleurs, que la coloration violette limite de ces diverses solutions est due à la présence exclusive de l'anion coloré, c'est que, si le cathion a lui-même une absorption sensible, la limite de coloration n'est plus la même. A la limite, les solutions de violurate de Co, par exemple, sont jaunes.

Ce raisonnement fut confirmé et étendu par les expériences quantitatives de Frédérick Donnan.

A l'aide d'un colorimètre de son invention, et en prenant pour liquide de comparaison une solution au  $\frac{1}{1200}$  de violurate de Na qu'on peut considérer comme complètement dissociée, M. Donnan déduit de leur couleur la teneur en ions violuriques de toute une série de solutions : acide violurique pur, acide violurique additionné d'acides chlorhydrique, paraoxybenzoïque, lévulique ou acétique,

de chlorure de sodium, et enfin mélange de violurate et de chlorure de Na.

Il compare ensuite les degrés de dissociation ainsi déterminés à ceux qui se déduisent de la mesure des conductibilités : directement dans le cas de l'acide pur, indirectement et par l'application de la loi d'isohydrie dans le cas des mélanges d'acides ou de sels.

La loi d'isohydrie est d'ailleurs le résultat d'une hypothèse nouvelle greffée sur celle des ions ; c'est l'application à ceux-ci de la loi des masses de Guldberg et Waage : « Lorsque deux dissolutions non isohydriques, c'est-à-dire de degrés de dissociation différents, et qui ont un ion commun, sont mélangées, leur ionisation se modifie de façon qu'elles deviennent isohydriques. »

Quoi qu'il en soit de cette loi qui a été fort discutée, les nombres de Donnan témoignent d'un accord remarquable entre les degrés de dissociation calculés et ceux qui se déduisent des mesures colorimétriques. L'ion violurique est donc bien coloré. Les expériences de Donnan établissent en outre, conformément aux prévisions de Wagner, que la molécule d'acide violurique est incolore et que celle de violurate de Na est un peu plus colorée que l'ion violurique, la différence restant toutefois de l'ordre des erreurs d'expérience.

Pour en finir avec les violurates et l'ion violurique autour desquels a gravité pendant longtemps la discussion des ions colorés, disons que, en 1895, à la suite de nouvelles recherches, Magnanini revint sur ses premières conclusions et se rangea à l'avis des expérimentateurs allemands.

A côté des importants travaux qui précèdent et qui font ressortir les divers côtés de la question, il convient de signaler un certain nombre de recherches, les unes entreprises sans idée préconçue et desquelles l'auteur ne tire aucune conclusion générale, d'autres dirigées dans le sens

de la théorie des ions, comme celles d'Ewan sur les sels de cuivre, de Magnanini sur les chromooxalates et les chromosulfocyanates, de Spring sur la transparence des sels incolores, de Vernon sur toute une série de sels colorés, etc. La plupart des résultats obtenus sont conformes à la théorie des ions. Ils conduisent en outre à cette conclusion assez remarquable que, dans la plupart des sels à anion coloré et à cathion incolore, la coloration de la molécule diffère peu de celle de l'ion.

Le défaut commun à toutes ces recherches est le peu de sensibilité des méthodes employées. Ou bien, et c'est le cas le plus fréquent, l'auteur se limite aux résultats qualitatifs que donne l'emploi des colorimètres, ou bien, s'il se sert du spectrophotomètre, il définit la couleur de ses solutions, non par leurs coefficients d'absorption, mais par la position des bandes dans le spectre, ou bien, enfin, dans le cas rare où il effectue des mesures d'absorption, celles-ci se rapportent non à une longueur d'onde définie, mais à une région du spectre assez étendue.

#### Dispositif expérimental.

Toute mesure spectrophotométrique comporte une équation personnelle considérable qu'on rendra évidemment minima en limitant la comparaison à des faisceaux aussi identiques et, par suite, aussi homogènes que possible.

J'ai, depuis 3 ans, à ma disposition un spectrophotomètre Gouy, et, grâce à son emploi, j'ai pu prétendre apporter quelques éléments nouveaux à la question des ions colorés, en ce sens qu'il m'a permis d'effectuer des mesures d'absorption sur des radiations pratiquement homogènes, ce que n'avait encore fait aucun de mes devanciers.

Bien qu'il n'ait pas été encore appliqué au genre particulier de recherches que j'avais en vue, le spectrophoto-

mètre Gouy est trop connu pour nécessiter une nouvelle description. Indépendamment, en effet, de l'emploi qu'en a fait son inventeur dans son travail magistral sur les flammes colorées, le spectrophotomètre Gouy fut adopté par M. Rigollot pour l'étude des solutions d'iode, par M. Camichel pour celle du brome.

Rappelons seulement que, des deux collimateurs de l'instrument, celui qui reçoit le faisceau absorbé porte, à son extrémité postérieure, un miroir argenté qui intercepte la moitié du faisceau incident et lui substitue la moitié correspondante du faisceau sortant du collimateur de comparaison. Les deux faisceaux demi-cylindriques ainsi juxtaposés, après avoir traversé un système de deux prismes au minimum de déviation, tombent sur l'objectif de la lunette et viennent former, dans le plan focal de cet objectif, l'image spectrale des deux fentes. L'œil, placé dans ce plan focal, aperçoit, au travers d'une fente étroite, les deux plages à comparer sous forme de deux larges demi-cercles correspondant aux deux moitiés de l'objectif et dont les dimensions facilitent la comparaison des éclats.

Le collimateur de comparaison est muni de deux nicols, l'un fixe, l'autre mobile, et que l'observateur peut mettre en rotation à l'aide d'une manivelle et d'un système de roues d'angle, sans sortir l'œil de la lunette. Ce système de régulation présente cet avantage, sur l'emploi des fentes à ouverture variable, qu'il permet d'osciller rapidement de part et d'autre de la position d'équilibre et d'arriver à cette position par quelques alternations d'amplitude décroissante, sans que l'œil ait eu le temps de se fatiguer sur une plage colorée dont l'éclat varie lentement et progressivement. Les lectures au vernier portant le nicol mobile se font au travers d'une lunette accessoire dont l'oculaire peut être placé très près de la fente d'observation.

Pour effectuer à l'aide de cet appareil des mesures

d'absorption, on plaçait sur la plate-forme d'un goniomètre Babinet la cuve contenant le liquide à expérimenter. Le collimateur de ce goniomètre envoyait au travers du liquide un faisceau de lumière parallèle qui était ensuite concentré par l'objectif de la lunette de l'instrument (lunette dont on avait enlevé l'oculaire) sur la fente du collimateur du spectrophotomètre.

L'état d'ionisation des solutions en expérience se déduisait de la mesure de leurs conductibilités. Pour obtenir ces dernières, on s'est servi d'un pont de Kohlrausch à téléphone, et qu'actionnait un courant alternatif fourni par un diapason électrique donnant l' $\text{ut}_3$ , sur le circuit primaire duquel on avait enroulé trois cents tours d'un fil fin formant l'une des diagonales du pont. Les vibrations du diapason étaient assez sourdes pour ne pas gêner l'observation du minimum au téléphone, observation qui se faisait couramment à  $\frac{1}{1000}$  près de la longueur totale du fil du pont.

Pour faciliter l'étude rapide de plusieurs solutions successives, on avait substitué au vase fermé de Kohlrausch



un vase de même forme, mais ouvert à la partie inférieure, laquelle s'étendait à 5<sup>cm</sup> au-dessous des électrodes (*fig. 1*). Ce vase, plein de la solution expérimentée, était suspendu, à côté d'un thermomètre à  $\frac{1}{10}$ , dans une large éprouvette

contenant également la solution. A cause de la grande distance des électrodes au fond ouvert du vase, la résistance observée était absolument indépendante de la position de celui-ci dans l'éprouvette. Les électrodes en platine avaient été au préalable platinées par électrolyse.

### Formules employées.

Lorsque, dans un dissolvant incolore, on dissout un corps coloré et qu'on fait traverser à la solution un faisceau homogène  $I_\lambda$ , l'intensité de celui-ci tombe à une valeur  $i_\lambda$  telle qu'on ait

$$i_\lambda = I_\lambda e^{-lM_\lambda}$$

$$L i_\lambda = L I_\lambda - l M_\lambda,$$

$M_\lambda$  étant un coefficient fonction de  $\lambda$ , du corps dissous et de la concentration de la solution.

Si, en particulier, le corps dissous est un électrolyte, que  $n$  représente la concentration en équivalents-grammes par litre et  $\delta$  le degré de dissociation de la solution, on peut écrire

$$(1) \quad M_\lambda = n [\delta (a_\lambda + a'_\lambda) + (1 - \delta) b_\lambda] = \frac{L I_\lambda - L i_\lambda}{l},$$

$a_\lambda$ ,  $a'_\lambda$  et  $b_\lambda$  étant des facteurs caractéristiques des deux ions et de la molécule complète, et qui représentent, par définition, les coefficients d'absorption de ces ions et de cette molécule pour la radiation  $\lambda$ .

C'est cette égalité (1) qui est l'expression analytique de la théorie des ions dans son application à la couleur des solutions qu'on s'est proposé de vérifier.

Au spectrophotomètre Gouy, cette égalité s'exprime par la relation

$$(2) \quad n l [\delta (a_\lambda + a'_\lambda) + (1 - \delta) b_\lambda] = l M_\lambda = 2 (L \sin \alpha_{1\lambda} - L \sin \alpha_{2\lambda}),$$

$\alpha_{2\lambda}$  et  $\alpha_{1\lambda}$  étant les angles dont il faut faire tourner le nicol

mobile à partir de la direction d'extinction pour établir l'égalité d'éclairement avec la cuve d'absorption remplie : 1° de la solution ; 2° du dissolvant pur.

$n$ ,  $\delta$  et  $l$  peuvent être déterminés facilement et avec une approximation suffisante pour qu'on les considère comme exactement connus.

Quant aux  $L \sin \alpha$ , ils sont donnés par le spectrophotomètre avec une approximation beaucoup moindre, l'erreur commise étant d'ailleurs représentée par :

$$\cot \alpha d\alpha,$$

c'est-à-dire étant d'autant plus faible que  $\alpha$  est plus grand, et  $d\alpha$ , erreur absolue sur  $\alpha$ , plus petit.

$d\alpha$  est lui-même fonction de  $\alpha$ . On se rend approximativement compte de sa valeur en déterminant successivement l'égalité d'éclairement par deux rotations du nicol mobile, l'une à droite, l'autre à gauche de la direction d'extinction et faisant la somme des deux lectures. Si celles-ci étaient exactes, leur somme serait rigoureusement constante. Si cette somme s'écarte d'une quantité  $dS$  de sa valeur moyenne, on pourra admettre un égal écart sur la différence  $2\alpha$  des deux lectures et prendre par suite pour  $d\alpha$  la valeur  $\frac{1}{2} dS$ .

En opérant ainsi l'on constate que, lorsque  $\alpha$  croît de 0° à 90°,  $d\alpha$  diminue d'abord, passe par un minimum, puis croît rapidement. Il y a donc pour  $\alpha$  une limite inférieure et une limite supérieure entre lesquelles se font les bonnes lectures. Ces limites dépendent d'ailleurs de la valeur  $I_1$  de l'intensité maxima du faisceau de comparaison et aussi, dans de larges limites, de la radiation  $\lambda$  qu'on étudie.

Dans les conditions où l'on opérait, l'approximation maxima ( $\frac{1}{100}$  environ) était atteinte pour des valeurs de  $\alpha$  comprises entre 20° et 35° environ et dans la partie rouge du spectre.

Les  $M_\lambda$ , se déduisant par différence de deux lectures dont chacune est erronée, sont affectés d'une erreur encore plus grande et qui l'est théoriquement d'autant plus que la différence des deux lectures est plus petite et leur somme plus élevée. Toutefois, si l'on tient compte que les erreurs absolues de lecture vont elles-mêmes en croissant à mesure que l'intervalle de ces lectures s'augmente, on arrive à cette conclusion vérifiée par la pratique que l'erreur relative finale est, au moins dans de larges limites, indépendante de cet intervalle.

Avec des erreurs de lecture de l'ordre du centième, on ne peut guère compter, dans la mesure des  $M_\lambda$ , sur une approximation supérieure au dixième.

On est conduit, lorsqu'il s'agit de solutions très absorbantes, à augmenter notablement l'intensité  $I$  du faisceau absorbé en élargissant la fente du collimateur correspondant. Dans ce cas l'égalité d'éclairement ne peut s'établir avec la cuve remplie de dissolvant pur. On déduit alors  $M_\lambda$  de deux lectures faites sur la solution à étudier et examinée sous deux épaisseurs différentes  $l$  et  $l'$  :  $\alpha_{2\lambda}$  et  $\alpha'_{2\lambda}$  étant les angles correspondant à l'égalité d'éclairement dans chacune des deux observations, on peut écrire

$$\begin{aligned} (l' - l) M_\lambda &= n (l' - l) [\delta (a_\lambda + a'_\lambda) + (1 - \delta) b_\lambda] \\ &= 2 (L \sin \alpha_{2\lambda} - L \sin \alpha'_{2\lambda}), \end{aligned}$$

à condition que la cuve soit, dans les deux déterminations, limitée du côté de la lumière par les mêmes parois et que l'absorption propre au dissolvant sous l'épaisseur  $l' - l$  soit négligeable. L'approximation sur  $M_\lambda$  reste d'ailleurs la même que dans le cas précédent.

**Cas particulier de la dissociation complète : permanganates.**

Une première vérification, la plus simple, est celle de la proposition énoncée par Ostwald : « Dans les électrolytes dont un seul ion est coloré, l'absorption est, à dissociation

complète, indépendante de la concentration et de la nature de l'ion incolore ».

C'est ce qu'exprime la formule (2), dans laquelle on fait

$$\alpha'_{\lambda} = 0 \quad \text{et} \quad \delta = 1$$

et, par suite,

$$n l \alpha_{\lambda} = 2 (L \sin \alpha_{1\lambda} - L \sin \alpha_{2\lambda}),$$

équation qui ne dépend plus que de l'ion coloré que contient l'électrolyte.

Si l'on fait, avec des valeurs différentes de  $n$  et avec des ions incolores différents, une série de déterminations d'absorption en maintenant constante l'épaisseur  $l$  du liquide traversé, on doit, d'après l'équation qui précède, avoir en coordonnées  $n$  et  $L \sin \alpha_{2\lambda}$  une série de points en ligne droite, au degré d'approximation des lectures photométriques.

C'est ce fait géométrique qu'on a cherché à vérifier. La vérification n'est évidemment possible qu'autant que  $\alpha_{1\lambda}$  et  $l$  sont maintenus rigoureusement constants. La constance de  $\alpha_{1\lambda}$  était assurée par deux régulateurs Giroud placés sur les becs servant de sources. Quant à  $l$ , c'était l'épaisseur 0<sup>cm</sup>,965 d'une cuve à parois fixes qui servit à toutes les mesures. Pour que, dans les déterminations successives, cette cuve occupât toujours la même position par rapport au faisceau incident, on l'avait collée verticalement sur une glace de 15<sup>cm</sup> de côté dont on amenait, au moment de la mesure, les côtés en coïncidence chacun à chacun avec ceux d'une glace identique fixée à la plate-forme du goniomètre.

On choisit, comme électrolytes à comparer, les permanganates de K, Ba et Zn, dont l'ionisation peut être supposée complète à partir de la dilution au  $\frac{1}{1000}$  et qui, même pour des dilutions bien supérieures, sont très suffisamment colorés pour se prêter à des mesures quantitatives.

Ostwald, par le procédé déjà indiqué, avait constaté que ces sels ont, aux fortes dilutions, des spectres de même forme. Il restait à vérifier si, pour une radiation déterminée, leurs coefficients d'absorption sont égaux.

Il est évident, d'après les résultats mêmes d'Ostwald, qu'il suffisait de faire cette vérification sur un petit nombre de radiations et que l'identité constatée sur celles-ci pouvait être généralisée à tout le spectre.

On a étudié les radiations vertes, d'absorption moyenne :

$$\lambda_1 = 570\mu, \quad \lambda_2 = 551\mu, \quad \lambda_3 = 535\mu, \quad \lambda_4 = 521\mu.$$

Les  $\alpha_{2\lambda}$  se déduisaient de quatre mesures dont on prenait la moyenne. Ces mesures étaient faites alternativement dans le sens des longueurs d'onde croissantes et décroissantes. Sur 18 solutions examinées, 6 de chaque permanganate, c'est-à-dire dans un total de 72 déterminations, la somme S des lectures droite et gauche au nicol mobile a différé au maximum de  $1^\circ 20'$  de sa valeur moyenne, ce qui donne  $40'$  pour valeur maxima de  $d\alpha$ , correspondant pour les L  $\sin \alpha_{2\lambda}$  à une approximation de  $\frac{4}{50}$  environ.

Les concentrations  $n$  des diverses solutions étudiées se déduisaient de la conductibilité à  $25^\circ$ ,  $\gamma_{25}$ , de ces solutions, mesurée par rapport au vase à résistances liquides employé, par la formule

$$n = K\gamma_{25} \times \frac{1}{\mu_\infty},$$

dans laquelle K est le facteur constant par lequel il faut multiplier les conductibilités mesurées pour avoir les conductibilités spécifiques correspondantes. Ce facteur, déterminé une fois pour toutes sur une solution à 20 pour 100 d'acide tartrique, est 0,146.

$\mu_\infty$  est, d'autre part, la conductibilité moléculaire limite ou, plus exactement, de la solution  $\frac{4}{1024}$  éq.-gr. du permanganate en expérience à  $25^\circ$ . Cette grandeur a, d'après Kohlrausch, pour les trois sels étudiés, les valeurs respec-

tives

$$\text{Mn O}^4 \left\{ \begin{array}{l} \text{K} \dots\dots\dots 132,4 \times 10^{-3} \\ \text{Ba}_2^1 \dots\dots\dots 114,4 \times 10^{-3} \\ \text{Zn}_{\frac{1}{2}} \dots\dots\dots 104,5 \times 10^{-3} \end{array} \right.$$

Dans le Tableau récapitulatif qui suit, les  $L_\lambda$  représentent les trois premiers chiffres décimaux des  $\log \sin \alpha_{2\lambda}$ , les  $dL_\lambda$  les écarts d'ordonnées entre les pointés en  $n$  et  $\log \sin \alpha_{2\lambda}$  et les droites moyennes définies par ces pointés. Comme on le voit, ces écarts ne dépassent guère le cinquantième, et leur grandeur est sans relation avec la nature du permanganate qu'on étudie.

| Mn O <sup>4</sup> .            | $n$ .            | $L_{\lambda 1}$ . | $dL_{\lambda 1}$ . | $L_{\lambda 2}$ . | $dL_{\lambda 2}$ . | $L_{\lambda 3}$ . | $dL_{\lambda 3}$ . | $L_{\lambda 4}$ . | $dL_{\lambda 4}$ . |
|--------------------------------|------------------|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------|
|                                | 10 <sup>-3</sup> |                   |                    |                   |                    |                   |                    |                   |                    |
| K...                           | 0,462            | 779               | 0                  | 668               | +12                | 635               | +5                 | 602               | -4                 |
|                                | 0,352            | 837               | 0                  | 767               | +6                 | 741               | 0                  | 714               | +8                 |
|                                | 0,602            | 701               | +1                 | 567               | -5                 | 492               | +17                | 427               | +10                |
|                                | 0,623            | 681               | +10                | 539               | -5                 | 470               | +20                | 403               | +11                |
|                                | 0,496            | 759               | +1                 | 663               | -11                | 606               | +2                 | 561               | -10                |
|                                | 0,393            | 821               | -5                 | 739               | 0                  | 698               | +6                 | 667               | +9                 |
| Ba <sub>2</sub> <sup>1</sup>   | 0,666            | 675               | -8                 | 514               | -7                 | 440               | +9                 | 358               | +6                 |
|                                | 0,417            | 811               | -8                 | 728               | -10                | 676               | +6                 | 651               | -3                 |
|                                | 0,530            | 734               | +8                 | 615               | +8                 | 570               | +6                 | 520               | 0                  |
|                                | 0,582            | 708               | +6                 | 574               | +5                 | 516               | +12                | 462               | 0                  |
|                                | 0,455            | 786               | -4                 | 672               | +14                | 645               | +1                 | 601               | -5                 |
|                                | 0,339            | 848               | -3                 | 784               | 0                  | 751               | +3                 | 739               | -2                 |
| Zn <sub>1/2</sub> <sup>1</sup> | 0,633            | 688               | -3                 | 527               | +9                 | 491               | -11                | 401               | +1                 |
|                                | 0,405            | 805               | +4                 | 718               | +10                | 686               | +6                 | 664               | -1                 |
|                                | 0,547            | 736               | -4                 | 604               | +4                 | 554               | +7                 | 494               | +7                 |
|                                | 0,580            | 710               | +4                 | 584               | -3                 | 523               | +7                 | 462               | +1                 |
|                                | 0,464            | 775               | +3                 | 678               | 0                  | 628               | +10                | 595               | +1                 |
|                                | 0,346            | 837               | +4                 | 768               | +10                | 755               | -8                 | 736               | -7                 |

L'égalité d'absorption des trois permanganates complètement dissociés est donc démontrée. Toutefois, pour calculer les coefficients d'absorption  $\alpha_\lambda$  de l'ion  $\text{Mn O}^4$ , et comme second mode de vérification, on a joint aux déterminations précédentes l'étude de six solutions, deux de chaque permanganate, pour lesquelles les  $\alpha_{2\lambda}$  étaient

déduits de vingt lectures dont on prenait la moyenne.

Dans ces nouvelles mesures, la somme  $S$  était constante à plus de 20' près; l'approximation était donc notablement plus forte que dans les déterminations précédentes et au moins de l'ordre du  $\frac{1}{100}$ .

On a, au reste, pour les concentrations et les  $L_\lambda$  moyens de ces nouvelles solutions, la série de valeurs :

| Mn O <sub>4</sub> .  | $n$ .     | $L_{\lambda_1}$ . | $L_{\lambda_2}$ . | $L_{\lambda_3}$ . | $L_{\lambda_4}$ . |
|----------------------|-----------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| K . . . .            | $10^{-3}$ |                   |                   |                   |                   |
|                      | 0,544     | 712               | 586               | 491               | 426               |
|                      | 0,299     | 836               | 786               | 725               | 681               |
| Ba $\frac{1}{2}$ . . | 0,451     | 741               | 637               | 567               | 481               |
|                      | 0,290     | 829               | 770               | 720               | 676               |
| Zn $\frac{1}{2}$ . . | 0,465     | 734               | 605               | 537               | 477               |
|                      | 0,200     | 875               | 822               | 793               | 765               |

Cela posé, on a pour chaque permanganate la relation

$$(n - n') l a_\lambda = 2 (L \sin \alpha'_{2\lambda} - L \sin \alpha_{2\lambda}),$$

$n$  et  $n'$  étant les deux concentrations comparées,  $\alpha_{2\lambda}$ ,  $\alpha'_{2\lambda}$  les deux angles correspondants lus au photomètre pour la radiation  $\lambda$ . De cette relation on déduit

$$a_\lambda = \frac{2 (L \sin \alpha'_{2\lambda} - L \sin \alpha_{2\lambda})}{(n - n') l}.$$

Les valeurs de  $a_\lambda$  ainsi calculées doivent être les mêmes pour les trois permanganates. Il faut toutefois remarquer que ces coefficients, se déduisant par différence de deux quantités approchées au  $\frac{1}{100}$ , ne peuvent guère être déterminées qu'au  $\frac{1}{10}$  et que c'est seulement à ce degré d'approximation qu'on peut espérer constater l'identité d'absorption des trois sels.

Or le Tableau suivant, qui donne les valeurs calculées pour les  $a_\lambda$ , montre qu'au  $\frac{1}{10}$  près ils sont bien indépen-

dants de l'ion incolore :

|                     |                      | $\alpha_{\lambda_1}$ | $\alpha_{\lambda_2}$ | $\alpha_{\lambda_3}$ | $\alpha_{\lambda_4}$ |
|---------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| MnO <sup>+</sup> .. | K.....               | 1050                 | 1690                 | 1980                 | 2160                 |
|                     | Ba $\frac{1}{2}$ ... | 1130                 | 1710                 | 1970                 | 2190                 |
|                     | Zn $\frac{1}{2}$ ... | 1100                 | 1690                 | 2000                 | 2150                 |

Des résultats qui précèdent on est en droit de conclure que, en solution complètement ionisée, les trois permanganates étudiés ont mêmes coefficients d'absorption. Cette constatation n'a toutefois d'intérêt, au point de vue de la théorie des ions, qu'autant que l'identité observée ne se conserve plus lorsque l'ionisation est incomplète. D'où la nécessité d'une nouvelle étude, complétant la précédente, sur les solutions de permanganates incomplètement dissociées.

Dans ce but, on opéra tout d'abord sur de fortes concentrations, variant de 1 à  $\frac{1}{100}$  éq.-gr. par litre. L'absorption se déterminait dans des cuves à parois mobiles dont l'épaisseur, très faible, était donnée par celle d'une lame de mica. Mais, soit que les lames employées ne fussent pas à faces parallèles, soit que leur épaisseur fût mal déterminée, les résultats obtenus furent discordants et permirent tout au plus de conclure, conformément aux résultats déjà acquis par Knoblauch et Vernon, que l'absorption des permanganates varie très peu avec la concentration.

Pour se rendre compte aussi exactement que possible du sens de la variation pour les trois sels étudiés, on eut recours à un procédé indirect dont l'avantage était de supprimer l'influence de la concentration et de l'épaisseur de liquide traversé. En principe, ce procédé consiste à comparer, dans la cuve 0<sup>cm</sup>, 965 adoptée pour la première série de mesures, deux solutions très étendues, de même concentration  $n$  en permanganate, l'une dans l'eau pure et complètement dissociée, l'autre faite dans une solution

concentrée du nitrate ou du sulfate de même cation que le permanganate étudié. D'après la théorie des ions, cette seconde solution doit être à l'état d'ionisation incomplète et avoir sensiblement même degré de dissociation  $\delta$  que la liqueur employée comme dissolvant.

Si  $\alpha_{2\lambda}$  et  $\alpha'_{2\lambda}$  sont les valeurs de  $\alpha_{2\lambda}$  pour les deux solutions, on doit avoir, par suite,

$$2 (L \sin \alpha_{1\lambda} - L \sin \alpha_{2\lambda}) = n/a_{\lambda}$$

et

$$2 (L \sin \alpha_{1\lambda} - L \sin \alpha'_{2\lambda}) = n l [\delta a_{\lambda} + (1 - \delta) b_{\lambda}],$$

d'où

$$D_{\lambda} = L \sin \alpha_{2\lambda} - L \sin \alpha'_{2\lambda} = \frac{1}{2} n l (1 - \delta) (b_{\lambda} - a_{\lambda}).$$

Si la molécule n'a pas même couleur que l'ion, les  $D_{\lambda}$  seront différents de zéro.

Si, d'autre part, les molécules des trois permanganates sont diversement colorées, le rapport des  $D_{\lambda}$  qui leur correspondent devra varier avec  $\lambda$ .

Il sera d'ailleurs inutile, pour mettre le fait en évidence, de connaître  $n$  et  $\delta$ . On devra seulement viser à rendre cette dernière quantité aussi faible que possible, c'est-à-dire à employer comme dissolvant une liqueur aussi concentrée que possible en sulfate ou nitrate.

Malgré cette précaution, les  $D_{\lambda}$  sont restés faibles et, sauf pour  $(\text{MnO}^+)^2\text{Zn}$ , de l'ordre des erreurs d'expérience. Aussi a-t-on cherché à conserver aux résultats une certaine valeur de conclusion en multipliant les observations.

Les deux solutions à comparer étaient obtenues par la dissolution d'un même poids  $p$  de permanganate dans deux volumes égaux : 1° d'eau pure et 2° de la liqueur concentrée en nitrate ou sulfate de même cation. Chaque solution donnait lieu à quatre séries de quatre déterminations, la solution étant renouvelée d'une série à l'autre, pour éliminer autant que possible les erreurs de concentration. Pour tenir compte, d'autre part, des causes accidentelles qui

pouvaient modifier l'intensité des deux sources, on alternait les deux solutions en passant d'une série à l'autre.

Les observations ont porté sur les quatre radiations  $\lambda'_1 = 554\mu\mu$ ,  $\lambda'_2 = 546\mu\mu$ ,  $\lambda'_3 = 537\mu\mu$ ,  $\lambda'_4 = 530\mu\mu$  et ont donné les résultats suivants :

|                                                | $D_{\lambda'_1}$ | $D_{\lambda'_2}$ | $D_{\lambda'_3}$ | $D_{\lambda'_4}$ |
|------------------------------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| Mn O <sup>4</sup> K                            | - 11             | + 11             | + 5              | + 8              |
| (solutions aqueuse                             | - 9              | + 18             | + 12             | + 21             |
| et dans KAz O <sup>3</sup> ).                  | - 4              | + 18             | + 9              | + 3              |
|                                                | - 1              | + 15             | + 9              | + 8              |
| (Mn O <sup>4</sup> ) <sup>2</sup> Ba           | 5                | 7                | 11               | 9                |
| [solutions aqueuse                             | 5                | 10               | 8                | 3                |
| et dans Ba(Az O <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> ]. | 1                | 11               | 11               | 5                |
|                                                | 6                | 7                | 3                | 5                |
| (Mn O <sup>4</sup> ) <sup>2</sup> Zn           | 16               | 43               | 35               | 27               |
| (solutions aqueuse                             | 16               | 44               | 41               | 26               |
| et dans Zn SO <sup>4</sup> ).                  | 18               | 45               | 42               | 26               |
|                                                | 16               | 44               | 43               | 27               |

Il semble résulter de ce Tableau qu'il n'y a pas absolument identité de coloration entre l'ion Mn O<sup>4</sup> et les trois molécules de permanganates. D'autre part, pour comparer celles-ci entre elles, il suffit de prendre pour unités les valeurs moyennes des  $D_{\lambda'_2}$ , par exemple, et de comparer les valeurs qu'acquière, en fonction de ces unités arbitraires, les autres  $D_{\lambda}$  :

|         | $D_{\lambda'_1}$ | $D_{\lambda'_2}$ | $D_{\lambda'_3}$ | $D_{\lambda'_4}$ |
|---------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| K.....  | - 0,4            | 1                | 0,6              | 0,6              |
| Ba..... | + 0,4            | 1                | 0,8              | 0,5              |
| Zn..... | + 0,2            | 1                | 0,9              | 0,6              |

Ce Tableau semble bien témoigner d'une différence de coloration des trois molécules.

Toutefois, les expériences restent peu concluantes. Il n'y a, en somme, que le sel de zinc pour lequel les deux solutions comparées aient une différence d'absorption certaine, ce qu'on peut, au reste, attribuer à ce que le sulfate

de zinc employé comme dissolvant est moins dissocié que les nitrates de K et Ba.

On peut aussi, sans faire intervenir la couleur des ions, rendre compte des variations observées par une variation d'hydratation des molécules dissoutes, le sel étranger ajouté à la solution intervenant non seulement pour augmenter la concentration effective en permanganate, mais encore comme agent déshydratant plus ou moins énergétique suivant sa nature et la quantité ajoutée.

En résumé, il reste acquis que les trois permanganates étudiés ont même absorption en solution très étendue; mais si l'on peut prévoir, d'après les résultats obtenus, que leur coloration se modifie avec la concentration, les variations observées sont si faibles, si mal déterminées que toutes les hypothèses restent possibles et qu'en particulier il n'est pas permis d'affirmer que le changement de coloration ne suit pas la même loi pour chacun des trois sels.

#### Cas général. — Sels de cuivre.

##### PRÉLIMINAIRES.

L'étude des permanganates a montré combien il est difficile de tirer des conclusions précises de mesures photométriques dans lesquelles l'auteur limite la comparaison d'une série de sels à un ion commun à celle de leurs solutions complètement dissociées, lorsque les solutions concentrées ne présentent pas à l'œil de différence de coloration bien appréciable ni entre elles, ni avec les solutions étendues. C'est ce qui a lieu pour la plupart des sels à même anion coloré et à cathions incolores et, en particulier, pour la plupart des sels étudiés par Ostwald.

Si l'on veut entreprendre de contrôler par des recherches colorimétriques les théories existantes sur la constitution des électrolytes, on devra comparer de préférence des sels qui, pris isolément, subissent avec la concentration

des variations de coloration notables, soit comme nature, soit comme intensité, et qui, pris dans leur ensemble, diffèrent notoirement de couleur aux fortes concentrations.

C'est le cas des sels de Cu, et particulièrement des cinq qu'on a étudiés :

Nitrate, Sulfate, Acétate, Chlorure et Bromure.

Vernon les cite comme étant de ceux dont le coefficient de variation avec la concentration et la température est le plus considérable. Ils sont, d'ailleurs, à l'exception de l'acétate, très solubles et peuvent, par conséquent, être étudiés dans de larges limites de concentration. Très concentrés, ils présentent comme coloration des apparences nettement distinctes : le sulfate et le nitrate sont bleus, l'acétate bleu verdâtre, le chlorure vert, et le bromure brun. En outre, deux d'entre eux, le chlorure et le bromure, subissent, par le fait de la dilution, un changement de couleur absolument tranché, le premier virant du vert au bleu, le second du brun rouge au vert en passant par le jaune. Enfin, chacun d'eux a un dissolvant organique au moins, et nous verrons quel parti on peut tirer de cette propriété pour l'interprétation de la constitution des solutions.

Les sels de cuivre ont d'ailleurs déjà fait l'objet de nombreuses études colorimétriques.

Sabatier a étudié au spectrophotomètre Crova les solutions de  $\text{CuBr}_2$  dans l'eau, l'alcool, l'acide bromhydrique et quelques bromures incolores. Il définit la coloration de chacune de ses solutions par la position dans le spectre du minimum d'absorption.

Les solutions aqueuses étendues présentent la couleur générale des sels de Cu (minimum dans le bleu); plus concentrées, elles sont vertes ( $\text{min. } \lambda = 0^{\mu}, 555$ ); aux fortes concentrations, enfin, elles deviennent rouges et, finalement, brunes, le minimum tendant vers la position limite

$\lambda = 0^{\mu}, 640$ . C'est précisément la place qu'occupe le minimum dans les solutions alcooliques, quelle que soit la concentration. Tenant compte de ce que le bromure anhydre est brun, que son hydrate  $\text{CuBr}^2, 4\text{H}^2\text{O}$  est vert, Sabatier interprète les variations de coloration qui précèdent par la présence exclusive du sel anhydre dans l'alcool, la présence simultanée du sel anhydre et de son hydrate dans les solutions aqueuses, le premier étant en proportion d'autant plus considérable que la liqueur est plus concentrée.

D'autre part, en ajoutant à une solution aqueuse brune de  $\text{CuBr}^2$  de l'acide bromhydrique ou une solution concentrée d'un bromure de K, Na, Li, Ca, Sabatier observe que la liqueur vire au rouge, ce qu'il attribue à la formation de sels doubles particuliers.

En réalité, dans chacune de ses expériences, l'auteur ne tient pas compte d'un facteur important, l'ion Cu, dont la présence a pour effet, comme nous le montrerons, non seulement de diminuer la coloration, mais aussi de changer les conditions d'équilibre entre le sel et son hydrate. Nous verrons en particulier qu'on peut, vraisemblablement, attribuer à un pareil changement les variations de couleur provoquées par l'addition au  $\text{CuBr}^2$  de bromures étrangers.

C'est en se plaçant à ce dernier point de vue que G. Magnanini avait étudié, en 1891, les mélanges de  $(\text{AzO}^3)^2\text{Cu}$  et de  $\text{AzO}^3\text{H}$ . La coloration des solutions de  $(\text{AzO}^3)^2\text{Cu}$  croît avec la concentration, c'est-à-dire quand le nombre des ions Cu diminue; si donc on compare à une solution normale de  $(\text{AzO}^3)^2\text{Cu}$  une solution de même concentration mais renfermant en outre 3 équ. gr. de  $\text{AzO}^3\text{H}$ , on devra observer un accroissement dans la coloration, puisque, de ce fait, la dissociation sera diminuée. Or, l'auteur ne constate aucune différence sensible dans la couleur des deux solutions.

Mais, comme le fait remarquer Ostwald dans un compte-rendu du travail précédent, la variation de dissociation provoquée est trop faible pour qu'on ne puisse admettre que l'effet produit reste en deçà des limites d'erreur possibles.

Carrara et Minozzi ont de leur côté comparé, en 1897, au point de vue colorimétrique, les solutions de  $\text{CuSO}_4$  dans l'eau et l'alcool méthylique. Pour chacune de ces deux catégories de solutions, la coloration diminue avec la concentration, mais de façon différente, en sorte que, si l'on construit une courbe avec les coefficients d'absorption comme ordonnées et les concentrations comme abscisses, les deux tracés relatifs à l'eau et à l'alcool se coupent en un point, lequel correspond, d'ailleurs, à une dilution d'autant plus grande que  $\lambda$  est plus petit.

Pour ma part, non seulement je n'ai pas observé de variation sensible dans la couleur des solutions méthyliques, mais encore j'ai obtenu pour ces solutions les mêmes valeurs d'absorption que pour les solutions du sulfate dans la glycérine; autrement dit, la couleur du sel m'a paru dépendre avant tout de son état d'ionisation.

Th. Ewan a publié sur les solutions aqueuses des sels de Cu des études colorimétriques nombreuses dont les résultats sont, pour la plupart, en accord avec la théorie des ions.

Ses premières recherches (1892) portent exclusivement sur le nitrate, le sulfate et le chlorure. Elles se font par la méthode peu sensible de Vierordt (comparaison de la lumière colorée à la lumière blanche). Les concentrations étudiées (en éq.-gr.) varient pour le nitrate de 4,5 à 0,35, pour le sulfate de 2 à 0,2, pour le chlorure de 4 à 0,4. La différence entre les coefficients d'absorption des trois catégories de solutions diminue avec la concentration, en sorte qu'on peut prévoir qu'à grande dilution cette différence est nulle.

En outre, si l'on calcule, d'après les données de l'expérience, les coefficients d'absorption des molécules des trois sels, ces coefficients sont les mêmes pour le chlorure et le nitrate et plus faibles pour le sulfate. Ce résultat est, comme on verra, très sensiblement exact.

En 1894, Ewan compare par le spectrophotomètre de Krüss, et en utilisant les secteurs tournants d'Abney, des solutions plus étendues, dont la concentration est voisine de  $\frac{6}{1000}$  à  $\frac{8}{1000}$  d'éq.-gr. Les sels comparés sont d'ailleurs plus nombreux et comprennent, outre les précédents, le bromure et l'acétate. A égale concentration, tous les sels étudiés, sauf l'acétate, ont mêmes coefficients d'absorption : l'acétate absorbe davantage, mais la différence diminue par l'addition à la solution d'une petite quantité d'acide acétique, en sorte qu'on peut attribuer cette différence à une dissociation incomplète du sel.

En réalité, aux concentrations qu'indique l'auteur, aucun des cinq sels n'est complètement dissocié, et l'emploi du spectrophotomètre Gouy permet de noter entre eux des différences de coloration sensibles.

C'est, d'ailleurs, ce qu'Ewan reconnaît lui-même en 1895, en publiant une nouvelle série de déterminations sur des solutions beaucoup plus étendues que les précédentes et dont il étudie les variations de coloration avec la dilution. Sauf pour l'acétate, il n'observe pas de variations sensibles, ce qui tient vraisemblablement au peu de sensibilité de la méthode employée et aussi à ce que, aux faibles concentrations, la dissociation varie très lentement avec la dilution.

J'ai repris ces expériences d'Ewan en essayant de leur donner une plus grande précision par l'emploi du spectrophotomètre Gouy, et plus d'ampleur par l'adjonction à l'étude des solutions aqueuses de celle des solutions alcooliques.

Les déterminations colorimétriques ont porté sur les

trois radiations rouges :

$$\lambda_1 = 640\mu, \quad \lambda_2 = 623\mu, \quad \lambda_3 = 608\mu$$

et, accessoirement, sur la radiation jaune :

$$\lambda_4 = 559\mu$$

et les deux radiations vertes :

$$\lambda_5 = 527\mu, \quad \lambda_6 = 500\mu.$$

Pour chaque solution je faisais, comme précédemment, quatre séries de lectures, alternativement dans le sens des longueurs d'onde décroissantes et en sens inverse. Les nombres indiqués sont les moyennes des lectures ainsi faites.

Les cuves employées étaient formées d'un bloc de verre à faces parallèles, serré entre deux glaces et percé d'une ouverture cylindrique, le tout installé dans une gaine de laiton montée à poste fixe. Les mêmes glaces ont servi à toutes les déterminations.

Toutefois, pour l'étude des solutions très étendues, j'utilisais une cuve non démontable de 20<sup>cm</sup>, pour laquelle je mesurais chaque fois, et au préalable, l'absorption avec dissolvant pur.

Pour les solutions très concentrées et très absorbantes, j'introduisais dans la cuve la plus mince (1<sup>cm</sup>, 034) des cylindres de verre blanc d'épaisseurs variables, qui permettaient de réduire l'épaisseur de liquide traversée jusqu'à 0<sup>cm</sup>, 05, mais dont l'absorption restait négligeable devant celle de la solution.

Cela posé, la formule (2) donnée précédemment,

$$nI[(\alpha_\lambda + \alpha'_\lambda)\delta + (1 - \delta)b_\lambda] = 2(L \sin \alpha_{1\lambda} - L \sin \alpha_{2\lambda}),$$

se réduit dans le cas des cinq sels étudiés, dont l'anion est incolore ( $\alpha'_\lambda = 0$ ), à

$$nI[b_\lambda - \delta(b_\lambda - \alpha_\lambda)] = 2[L \sin \alpha_{1\lambda} - L \sin \alpha_{2\lambda}]$$

ou, si l'on pose

$$\frac{2}{n\ell} [L \sin \alpha_{1\lambda} - L \sin \alpha_{2\lambda}] = m_\lambda,$$

$m_\lambda$  étant ce qu'on peut appeler le coefficient d'absorption global de la solution pour  $\lambda$ , à

$$(3) \quad b_\lambda - \delta (b_\lambda - a_\lambda) = m_\lambda$$

équation linéaire en  $m_\lambda$  et  $\delta$ .

Dans la partie rouge du spectre où se font les déterminations, celles-ci sont approchées au  $\frac{1}{400}$ , les  $m_\lambda$ , par suite, au  $\frac{1}{40}$ . Si donc on représente chacune des solutions étudiées par un point de coordonnées  $m_\lambda$  et  $\delta$ , tous les pointés correspondant à une même valeur de  $\lambda$  devront se trouver, au  $\frac{1}{40}$  près, en ligne droite, l'intersection de la droite moyenne, définie par l'ensemble des pointés avec les ordonnées  $\delta = 0$ ,  $\delta = 1$ , représentant au même ordre d'approximation les coefficients  $b_\lambda$  et  $a_\lambda$  propres à la molécule et à l'ion Cu. Les  $a_\lambda$  ainsi déterminés devront enfin, si l'ion Cu a une individualité propre, être les mêmes pour les cinq sels que l'on compare.

Ce sont ces conséquences géométriques de la théorie des ions que l'on a cherché à vérifier.

Les concentrations étudiées se déduisaient de l'une d'elles, définie par sa densité, et avec laquelle elles étaient dans un rapport connu.

Les  $\delta$  correspondants se tiraient d'autre part de la formule

$$(4) \quad \delta = 0.146 \times \frac{\gamma_{18}}{n \mu_\infty},$$

$\gamma_{18}$  conductibilité à 18° de la solution  $n$  étudiée par rapport au vase à résistances liquides employé,  $\mu_\infty$  conductibilité moléculaire limite du sel, à 18°. Sauf pour  $\text{CuBr}^2$ ,  $\mu_\infty$  m'était fourni par Kohlrausch. Pour  $\text{CuBr}^2$ , je déduisis cette quantité d'une étude

préalable sur les conductibilités moléculaires aux diverses concentrations.

Avant toute expérience faite, je pensais mesurer directement et séparément les coefficients  $b_\lambda$  et  $\alpha_\lambda$ , le premier en étudiant l'absorption d'une solution de l'électrolyte dans un dissolvant organique ( $\delta = 0$ ), le second en étudiant des solutions aqueuses totalement ou presque totalement dissociées ( $\delta = 1$ ). Je croyais pouvoir de cette façon, et en multipliant convenablement les mesures, obtenir ces coefficients avec une grande approximation et, comme vérification, calculer par substitution dans la formule (3) le degré de dissociation d'une solution quelconque. Le résultat du calcul devait être, si la théorie des ions se vérifiait, identique à celui qui se déduisait de la mesure des conductibilités. Mais l'expérience me montra que dans aucun cas cette identité n'existait et qu'il fallait nécessairement admettre que les dissolutions organiques et les dissolutions aqueuses ne renferment pas la même molécule.

Voici, au reste, les principales conclusions qui se tirent d'elles-mêmes des résultats développés dans la suite de ce travail et qui, toutes, sont conformes à la théorie des ions :

1° La couleur des solutions organiques est, à l'ordre près d'approximation des mesures photométriques, indépendante de la concentration ;

2° Lorsque le sel a deux dissolvants organiques, il a même couleur dans chacun d'eux ;

3° Si les solutions aqueuses virent de couleur avec la dissolution (chlorure et bromure), le coefficient global  $m_\lambda$  varie d'abord linéairement avec  $\delta$ , puis, lorsque  $n$  a dépassé une certaine limite, le point figuratif quitte la droite précédente et, à partir de ce moment, la coloration varie d'une façon quelconque mais continue, et semble tendre, pour  $\delta = 0$ , vers celle des solutions organiques ;

4° Si les solutions aqueuses conservent la même apparence de couleur à toutes concentrations (nitrate, sulfate), le point figuratif ( $m_\lambda \delta$ ) reste constamment sur une même droite. Mais dans ce cas, en additionnant d'une petite quantité d'eau la solution alcoolique du sel, celle-ci présente immédiatement la couleur des solutions aqueuses ;

5° Pour les cinq sels étudiés, les valeurs de  $\alpha_\lambda$  obtenues pour une même radiation sont égales à l'ordre d'approximation calculé ;

6° En additionnant une solution aqueuse étendue d'une solution concentrée d'un sel incolore de même anion, la valeur de  $m_\lambda$  se modifie et se rapproche de celle des solutions organiques.

#### Nitrate de cuivre.

##### I. — SOLUTIONS AQUEUSES.

Les concentrations étudiées sont des multiples d'une concentration  $n_1$ , laquelle, d'après la valeur de sa densité à 15°, est de 1,18 éq.-gr.

La conductibilité moléculaire limite du sel est, d'autre part, d'après Kohlrausch,  $119 \times 10^{-3}$  à 18°.

De ces données et de la mesure des conductibilités des solutions étudiées, on déduit par la formule (4) les degrés de dissociation correspondants.

Dans le Tableau suivant, les  $n$ ,  $\delta$ ,  $m_{\lambda_1}$ ,  $m_{\lambda_2}$ ,  $m_{\lambda_3}$ , représentent respectivement les concentrations, degrés de dissociations et coefficients d'absorption globaux pour  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$ ,  $\lambda_3$  des diverses solutions examinées :

| $n$ .            | $\delta$ . | $m_{\lambda_1}$ . |       | $m_{\lambda_2}$ . |       | $m_{\lambda_3}$ . |       |
|------------------|------------|-------------------|-------|-------------------|-------|-------------------|-------|
|                  |            | obs.              | calc. | obs.              | calc. | obs.              | calc. |
| 4 $n_1$ .....    | 0,23       | 1,86              | 1,86  | 1,42              | 1,41  | 1,10              | 1,08  |
| 2 $n_1$ .....    | 8,38       | 1,83              | 1,76  | 1,33              | 1,33  | 1,02              | 1,03  |
| 1 $n_1$ .....    | 0,49       | 1,69              | 1,68  | 1,26              | 1,26  | 0,97              | 0,99  |
| 0,5 $n_1$ .....  | 0,60       | 1,59              | 1,60  | 1,17              | 1,20  | 0,95              | 0,95  |
| 0,3 $n_1$ .....  | 0,64       | 1,56              | 1,57  | 1,20              | 1,17  | 0,95              | 0,93  |
| 0,2 $n_1$ .....  | 0,67       | 1,56              | 1,55  | 1,16              | 1,16  | 0,94              | 0,92  |
| 0,1 $n_1$ .....  | 0,72       | 1,51              | 1,51  | 1,11              | 1,13  | 0,89              | 0,90  |
| 0,01 $n_1$ ..... | 0,88       | 1,37              | 1,40  | 1,04              | 1,04  | 0,84              | 0,84  |

En coordonnées  $\delta$  et  $m_\lambda$ , les trois groupes de coefficients obtenus se rangent autour de trois droites moyennes qui définissent pour valeurs des  $a_\lambda$  et  $b_\lambda$  correspondants :

| $a.$                          | $\lambda_1.$ | $\lambda_2.$ | $\lambda_3.$ |
|-------------------------------|--------------|--------------|--------------|
| $a_\lambda \dots \dots \dots$ | 1,31         | 0,97         | 0,79         |
| $b_\lambda \dots \dots \dots$ | 2,02         | 1,54         | 1,17         |

On a calculé à l'aide de ces valeurs et par la formule <sup>(3)</sup> les  $m_\lambda$  correspondant à chacune des solutions étudiées. Les nombres ainsi déterminés ont été rapprochés des nombres directement mesurés dans le Tableau qui précède et n'en diffèrent pas, comme on peut voir, de plus du  $\frac{1}{10}$ .

## II. — SOLUTIONS ALCOOLIQUES.

Elles sont bleues comme les solutions aqueuses, mais plus absorbantes. De prime abord on pourrait imputer la différence à la présence dans les solutions aqueuses, à côté de la molécule, de l'ion Cu dont l'absorption est, comme nous venons de le voir, inférieure à celle de la molécule complète. Mais l'étude spectrophonométrique montre que le phénomène est en réalité plus complexe et ne peut s'expliquer que par une différence de constitution des deux molécules dissoutes.

L'examen photométrique a porté sur quatre solutions : l'une demi-normale, les autres de concentrations

$$\frac{n_1}{10}, \quad \frac{6 n_1}{100}, \quad \frac{n_1}{100},$$

$n_1$  ayant même valeur que pour les solutions aqueuses.

Les coefficients d'absorption de ces solutions, que nous représenterons par  $B_\lambda$ , sont respectivement

| $n.$                 | $B_{\lambda_1}.$ | $B_{\lambda_2}.$ | $B_{\lambda_3}.$ |
|----------------------|------------------|------------------|------------------|
| 0,5 $n_1$ . . . . .  | 4,74 — 0,06      | 3,63 — 0,09      | 2,53 — 0,11      |
| 0,1 $n_1$ . . . . .  | 4,74 + 0,11      | 3,63 — 0,01      | 2,53 — 0,14      |
| 0,05 $n_1$ . . . . . | 4,74 + 0,06      | 3,63 + 0,10      | 2,53 + 0,23      |
| 0,01 $n_1$ . . . . . | 4,74 — 0,13      | 3,63             | 2,53             |

Ces coefficients sont notablement supérieurs aux  $b_\lambda$  calculés pour les solutions aqueuses. D'autre part, non seulement ils ne diffèrent pas de plus du  $\frac{1}{10}$  de leurs valeurs moyennes, mais encore les écarts suivent une loi quelconque, sans relation apparente avec la dilution. On peut, par suite, les considérer comme accidentels et admettre que, dans les limites où l'on a opéré, l'absorption des solutions alcooliques est constante.

Cette conclusion se tire également de l'étude comparée de cinq solutions dont les concentrations, variant en progression arithmétique, peuvent être respectivement représentées par

$$9n_2, \quad 8n_2, \quad 7n_2, \quad 6n_2, \quad 5n_2,$$

avec  $n_2 = 0,0281$  éq. -gr. Ces solutions, étant examinées sous une même épaisseur  $0^{\text{cm}},965$ , on doit trouver, si la couleur dans l'alcool est indépendante de la concentration, pour valeurs des  $L \sin \alpha_{2\lambda}$  correspondant à une même radiation, des nombres variant également en progression arithmétique. Or voici la série des différences premières  $D_\lambda$  de ces  $L \sin \alpha_{2\lambda}$  pour  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  et  $\lambda_3$  :

| $D_{2\lambda_1}$ | $D_{2\lambda_2}$ | $D_{2\lambda_3}$ |
|------------------|------------------|------------------|
| $63 + 3$         | $50 + 2$         | $37 + 1$         |
| $63 - 5$         | $50 - 3$         | $37 - 1$         |
| $63 + 6$         | $50 + 5$         | $37 - 2$         |
| $63 - 4$         | $50 - 2$         | $37 + 3$         |

Comme on le voit, elles ne s'écartent pas de plus du  $\frac{1}{10}$  de leurs valeurs moyennes, lesquelles définissent d'ailleurs, pour les  $B_\lambda$  moyens des solutions étudiées,

$$B_{\lambda_1} = 4,65, \quad B_{\lambda_2} = 3,68, \quad B_{\lambda_3} = 2,73,$$

c'est-à-dire des nombres égaux au  $\frac{1}{10}$  près à ceux précédemment obtenus.

## III. — MÉLANGES D'EAU ET D'ALCOOL.

De l'étude qui précède il résulte que, à concentrations égales, les solutions alcooliques de nitrate de Cu sont environ deux fois plus colorées que ne le serait une solution aqueuse supposée non dissociée. Deux hypothèses peuvent être présentées pour expliquer cette différence notable de coloration : l'une qui consiste à faire jouer au dissolvant un rôle, d'ailleurs assez mal déterminé, dans la coloration des corps qu'il tient en dissolution, l'autre qui suppose simplement l'existence, dans les deux catégories de solutions, de deux molécules différentes, plus exactement deux hydrates différents de la molécule dissoute.

Katz, étudiant en 1898 au photomètre Glan les dissolutions d'un grand nombre de matières organiques colorées telles qu'éosine, cyanine, vert brillant, etc., dans l'alcool, l'amylalcool, l'éther, le chloroforme, la benzine et le terpentinel, observa que les coefficients d'absorption relatifs à une substance déterminée subissaient de très grandes variations lorsqu'on passait d'un dissolvant à l'autre, variations pouvant aller de 1 à 20.

Il semblerait bien résulter de ces mesures que le dissolvant intervient pour une part importante dans la coloration des corps dissous.

Toutefois, et sans vouloir généraliser dans un sens ou dans l'autre, on peut dire que le rôle du dissolvant est assez effacé en ce qui concerne les sels de Cu et que la différence de coloration observée entre les solutions alcooliques et les solutions aqueuses est bien plutôt le fait d'une différence d'hydratation des molécules dissoutes. La preuve en est que, si l'on ajoute à une solution alcoolique une petite quantité d'eau, les coefficients d'absorption prennent immédiatement, dans le cas du nitrate, une valeur moitié de leur valeur primitive, alors que si le dissolvant jouait

lui-même un rôle, la coloration devrait subir une baisse progressive, en rapport avec la quantité d'eau ajoutée.

Ci-dessous sont indiqués les coefficients d'absorption de trois solutions de même concentration (0,1 éq.-gr.), l'une dans un mélange de 1 partie d'eau et 4 d'alcool, la seconde dans un mélange de 4 parties d'eau pour 1 d'alcool, la troisième faite dans l'eau pure :

|                        | $m_{\lambda_1}$ . | $m_{\lambda_2}$ . | $m_{\lambda_3}$ . |
|------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| $\frac{1}{5}$ Eau..... | 2,16              | 1,61              | 1,08              |
| $\frac{4}{5}$ Eau..... | 1,78              | 1,44              | 1,03              |
| Eau pure.              | 1,45              | 1,07              | 0,81              |

Si l'on rapproche ces coefficients des  $B_\lambda$ ,  $b_\lambda$  et  $a_\lambda$  correspondants, on constate que la solution à 1 partie d'eau, qui est probablement très peu dissociée, a sensiblement la couleur caractéristique de la molécule des solutions aqueuses et que les différences de coloration entre cette solution et les deux autres sont assez faibles pour être uniquement attribuées à un accroissement du degré de dissociation.

#### Sulfate de cuivre.

##### I. — SOLUTIONS AQUEUSES.

De la mesure de la densité à 18° d'une solution à 5 pour 100 du sel solide expérimenté, il résulte que celui-ci a bien la composition théorique  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ .

Le Tableau suivant résume les résultats obtenus :

| $n$ .      | $\delta$ . | $m_{\lambda_1}$ |       | $m_{\lambda_2}$ |       | $m_{\lambda_3}$ |       |
|------------|------------|-----------------|-------|-----------------|-------|-----------------|-------|
|            |            | obs.            | calc. | obs.            | calc. | obs.            | calc. |
| 2 .....    | 0,17       | 1,76            | 1,76  | 1,29            | 1,33  | 1,01            | 1,01  |
| 1 .....    | 0,22       | 1,70            | 1,73  | 1,35            | 1,31  | 1,00            | 0,99  |
| 0,5 .....  | 0,26       | 1,74            | 1,71  | 1,31            | 1,29  | 1,00            | 0,98  |
| 0,3 .....  | 0,30       | 1,68            | 1,68  | 1,22            | 1,27  | 0,97            | 0,97  |
| 0,2 .....  | 0,33       | 1,70            | 1,66  | 1,20            | 1,25  | 0,97            | 0,96  |
| 0,1 .....  | 0,38       | 1,66            | 1,64  | 1,24            | 1,23  | 0,95            | 0,94  |
| 0,02 ..... | 0,53       | 1,55            | 1,55  | 1,16            | 1,16  | 0,90            | 0,90  |
| 0,01 ..... | 0,61       | 1,50            | 1,50  | 1,15            | 1,12  | 0,86            | 0,87  |

V.

3

Si, pour chaque  $\lambda$ , on pointe les diverses lectures dans le système  $m_\lambda$ ,  $\delta$  et que l'on mène la droite qui laisse à égale distance les pointés extrêmes, les trois droites ainsi tracées définissent pour les  $a_\lambda$  et  $b_\lambda$  correspondants les valeurs :

|                         | $\lambda_1$ . | $\lambda_2$ . | $\lambda_3$ . |
|-------------------------|---------------|---------------|---------------|
| $a_\lambda \dots \dots$ | 1,28          | 0,98          | 0,75          |
| $b_\lambda \dots \dots$ | 1,86          | 1,41          | 1,06          |

Dans le Tableau ci-dessus, on a mis, comme pour le nitrate, en regard les  $m_\lambda$  observés et les  $m_\lambda$  calculés d'après les valeurs qui précèdent. Dans ce cas encore les écarts ne dépassent pas le dixième.

## II. — SOLUTIONS MÉTHYLIQUES.

La solution de  $\text{CuSO}_4$  dans l'alcool méthylique est d'un vert bleuâtre; sa couleur est sensiblement constante à toutes concentrations, dans les limites, d'ailleurs peu étendues, de solubilité du sel. C'est ce qui résulte de mesures faites sur des solutions 0,1, 0,05, 0,01 éq.-gr.

La solution 0,1, étudiée successivement sous les trois épaisseurs 1<sup>cm</sup>, 0,34, 1<sup>cm</sup>, 0,30, 3<sup>cm</sup>, 0,63, a fourni pour les  $B_\lambda$  les trois séries de valeurs :

| $B_{\lambda_1}$ . | $B_{\lambda_2}$ . | $B_{\lambda_3}$ . |
|-------------------|-------------------|-------------------|
| 2,87 + 0,13       | 2,04 — 0,14       | 1,45 — 0,01       |
| 2,87 — 0,06       | 2,04 + 0,09       | 1,45 + 0,04       |
| 2,87 — 0,06       | 2,04 + 0,06       | 1,45 — 0,02       |

La solution 0,05, examinée sous les deux épaisseurs 1<sup>cm</sup>, 0,30 et 3<sup>cm</sup>, 0,63, a donné d'autre part :

| $B_{\lambda_1}$ . | $B_{\lambda_2}$ . | $B_{\lambda_3}$ . |
|-------------------|-------------------|-------------------|
| 2,86 + 0,02       | 2,10 + 0,08       | 1,48 + 0,07       |
| 2,86 — 0,02       | 2,10 — 0,09       | 1,48 — 0,07       |

Enfin la solution 0,01, examinée sous l'épaisseur de 20<sup>cm</sup>, a pour coefficients :

$$B_{\lambda_1} = 2,88 \qquad B_{\lambda_2} = 2,12 \qquad B_{\lambda_3} = 1,47$$

Si l'on compare les valeurs des  $B_{\lambda}$  trouvées pour ces diverses solutions, on voit qu'elles ne présentent pas avec leurs valeurs moyennes

$$B_{\lambda_1} = 2,87, \quad B_{\lambda_2} = 2,09, \quad B_{\lambda_3} = 1,47$$

des écarts supérieurs à ceux qu'on observe entre les diverses déterminations faites sur une même solution, et que d'ailleurs ces écarts n'ont aucune relation avec la variation de concentration.

### III. — SOLUTIONS GLYCÉRIQUES.

Ces solutions ont la même apparence que les précédentes. L'identité des deux colorations est d'ailleurs confirmée par les mesures quantitatives. On a trouvé, par exemple, pour les coefficients d'absorption d'une solution bicentime, les valeurs

$$B_{\lambda_1} = 2,88, \quad B_{\lambda_2} = 2,15, \quad B_{\lambda_3} = 1,43,$$

égales, comme on le voit, au degré d'approximation des mesures aux valeurs moyennes trouvées pour les solutions méthyliques.

Au même ordre d'approximation, la couleur des solutions glycériques est indépendante de la concentration. C'est ce qui résulte nettement de la mesure des absorptions pour  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  et  $\lambda_3$ , d'une série de solutions dont les concentrations, variant en progression arithmétique, étaient représentées par

$$8n_1, \quad 7n_1, \quad 6n_1, \quad 5n_1 \quad \text{et} \quad 4n_1$$

avec  $n_1 = 0,0595$  éq.-gr.

Ces solutions étant examinées sous la même épaisseur  $0^{\text{cm}},965$ , on trouvait, pour les différences premières des  $\log \sin \alpha_{2\lambda}$  successifs, la série de nombres

| $D_{\lambda_1}$ . | $D_{\lambda_2}$ . | $D_{\lambda_3}$ . |
|-------------------|-------------------|-------------------|
| $79 + 1$          | $60,5 - 1,5$      | $41,5 - 1,5$      |
| $79 - 6$          | $60,5 + 0,5$      | $41,5 + 0,5$      |
| $79 + 5$          | $60,5 - 0,5$      | $41,5 + 2,5$      |
| $79$              | $60,5 + 1,5$      | $41,5 - 1,5$      |

Ces différences sont, au dixième près, constantes, et leurs valeurs moyennes définissent comme coefficients d'absorption des solutions glycériques

$$B_{\lambda_1} = 2,79, \quad B_{\lambda_2} = 2,14, \quad B_{\lambda_3} = 1,46,$$

c'est-à-dire les mêmes coefficients que ceux des solutions étendues (solution bicentime).

#### IV. — MÉLANGES D'EAU ET D'ALCOOL MÉTHYLIQUE OU DE GLYCÉRINE.

La couleur verte des dissolutions de  $\text{CuSO}_4$  dans l'alcool méthylique et la glycérine ne peut évidemment se déduire de celle de solutions aqueuses par élimination de l'ion Cu puisque, d'après les résultats précédemment acquis, cette élimination aurait précisément pour effet de renforcer la couleur déjà nettement bleue de ces dernières solutions.

Il faut donc admettre l'existence de molécules différentes dans ces diverses catégories de solutions. D'ailleurs l'identité de coloration des solutions méthyliques et glycériques semble prouver que la coloration n'en est point due à une combinaison entre le sel et le dissolvant.

Comme pour le nitrate de cuivre, on est conduit à attribuer la différence observée entre les solutions organiques et les solutions aqueuses à l'existence, dans ces deux catégories de solutions, de deux hydrates différents du sel dissous.

En ce qui concerne tout au moins l'alcool méthylique, cette hypothèse se trouve justifiée par la série de faits suivants :

1° Le sulfate anhydre est insoluble dans l'alcool méthylique, alors qu'il devrait l'être au même titre et même plus aisément que l'hydrate à 5<sup>mol</sup> d'eau, si la dissolution avait pour résultat de déterminer la formation d'un composé en proportions définies du sel et de son dissolvant ;

2° Le mélange complexe du  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  bleu,  $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  vert et  $\text{CuSO}_4$  blanc qu'on obtient par

dessiccation incomplète du sulfate finement pulvérisé, mélange de couleur bleu verdâtre, traité par l'alcool méthylique laisse uniquement comme résidu le sulfate blanc. La solution obtenue a, d'ailleurs, même coloration que celle qu'on réalise par dissolution directe du sel à  $5\text{H}^2\text{O}$ .

3° Si l'on ajoute progressivement de l'eau à une dissolution méthylique, on obtient une liqueur, d'ailleurs instable et qui laisse assez rapidement déposer des cristaux bleus, mais dont la couleur vire au bleu même pour une petite quantité d'eau ajoutée, au lieu de se modifier d'une façon progressive.

On a comparé, par exemple, sous la même épaisseur  $0^{\text{cm}},965$ , cinq solutions de même concentration et faites dans des dissolvants ayant respectivement pour composition :

Alcool, 4 parties d'alcool et 1 partie d'eau, 2 parties d'alcool et 3 parties d'eau, 1 partie d'alcool et 4 parties d'eau, eau.

Or voici les valeurs  $L_\lambda$  des  $\log \sin \alpha_{2\lambda}$  mesurées sur ces cinq solutions :

|                        | $L_{\lambda_1}$ | $L_{\lambda_2}$ | $L_{\lambda_3}$ | $L_{\lambda_4}$ | $L_{\lambda_5}$ | $L_{\lambda_6}$ |
|------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Alcool.....            | 455             | 689             | 804             | 837             | 865             |                 |
| $\frac{1}{5}$ Eau..... | 538             | 753             | 821             | 858             | 889             |                 |
| $\frac{3}{5}$ Eau..... | 557             | 754             | 828             | 859             | 894             |                 |
| $\frac{4}{5}$ Eau..... | 562             | 759             | 825             | 859             | 893             |                 |
| Eau.....               | 562             | 766             | 824             | 864             | 899             |                 |

Le saut de beaucoup le plus important se trouve entre la première et la seconde solution. Les différences entre les solutions qui suivent sont très faibles et peuvent être vraisemblablement attribuées au passage progressif des molécules à l'état d'ions.

De cette étude on peut conclure que les solutions méthyliques sont colorées par l'hydrate  $\text{CuSO}^4, 4\text{H}^2\text{O}$  alors que les solutions aqueuses doivent leur couleur, partie à l'ion Cu, partie à l'hydrate  $\text{CuSO}^4, 5\text{H}^2\text{O}$ .

De l'identité de coloration des solutions glycérique et méthylique on déduira que toutes deux sont, d'autre part, colorées par le même hydrate  $\text{CuSO}^4, 4\text{H}^2\text{O}$ .

Toutefois, il est à noter que les solutions glycériques, même étendues d'eau, conservent fort longtemps leur couleur verte. Voici, par exemple, les  $m_\lambda$  de trois solutions de même concentration, l'une dans l'eau pure, une seconde dans la glycérine pure, la troisième dans un mélange de 1 partie de glycérine pour 2 parties d'eau :

|                        | $m_{\lambda_1}$ . | $m_{\lambda_2}$ . | $m_{\lambda_3}$ . |
|------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Eau.....               | 1,58              | 1,18              | 0,92              |
| Glycérine.....         | 2,91              | 2,10              | 1,46              |
| 2 Eau + 1 glycérine... | 2,47              | 1,81              | 1,32              |

La différence entre les deux dernières solutions est, comme on le voit, assez faible et peut être attribuée soit à un commencement d'ionisation, soit à un commencement de transformation de l'hydrate à  $4\text{H}^2\text{O}$  en hydrate à  $5\text{H}^2\text{O}$ .

Quel est le rôle du dissolvant organique dans la transformation de l'hydrate bleu en hydrate vert? Cette transformation doit être attribuée à l'action déshydratante du dissolvant, qui entre en conflit avec l'affinité du sel pour l'eau et abaisse le degré d'hydratation de celui-ci.

La preuve en est que, si l'on additionne une solution aqueuse de  $\text{CuSO}^4$  d'un corps avide d'eau tel que  $\text{SO}^4\text{H}^2$ , la couleur bleue de la solution tourne peu à peu au vert.

En additionnant, par exemple,  $10^{\text{cm}^3}$  d'une solution normale de sulfate, d'acide sulfurique pur, goutte à goutte, la solution reste bleue tant que la quantité d'acide ajoutée est inférieure à  $20^{\text{cm}^3}$ ; à partir de ce moment, elle vire progressivement au vert; elle est franchement verte pour  $40^{\text{cm}^3}$  d'acide et a alors pour coefficients d'absorption

$$m_{\lambda_1} = 2,53, \quad m_{\lambda_2} = 1,90, \quad m_{\lambda_3} = 1,41,$$

c'est-à-dire à peu près ceux des solutions organiques; si

l'on augmente la quantité d'acide, le sulfate se déshydrate davantage et précipite peu à peu sous forme de sulfate anhydre blanc.

Cette analogie dans les phénomènes provoqués par l'acide sulfurique et les dissolvants organiques permet d'attribuer la différence d'action de l'eau sur les solutions méthylique et glycérique à une différence dans l'activité déshydratante de ces deux dissolvants, l'alcool étant un déshydratant moins énergique que la glycérine, de même que celle-ci l'est moins que l'acide sulfurique.

### Acétate de cuivre.

#### I. — SOLUTIONS ALCOOLIQUES.

Pour la commodité de l'interprétation, nous commencerons par l'étude des solutions alcooliques.

Ces solutions sont d'un vert sombre et très absorbantes. Dans les limites assez restreintes de solubilité de l'acétate dans l'alcool, la coloration paraît être indépendante de la concentration. C'est ce qui résulte de mesures faites sur les solutions  $\frac{n_1}{4}$ ,  $\frac{n_1}{8}$ ,  $\frac{n_1}{40}$ ,  $n_1$  déterminé par la densité de la solution aqueuse correspondante ayant pour valeur 0,568 éq.-gr. Ces solutions ont respectivement pour coefficients d'absorption

| $n$ .                      | $B_{\lambda_1}$ . | $B_{\lambda_2}$ . | $B_{\lambda_3}$ . |
|----------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| $\frac{n_1}{4}$ . . . . .  | 62,4              | 50,5              | 41,3              |
| $\frac{n_1}{8}$ . . . . .  | 61,5              | 51,0              | 40,0              |
| $\frac{n_1}{40}$ . . . . . | 61,6              | 49,0              | 41,0              |

D'autre part, en comparant dans la cuve 0<sup>cm</sup>,965 les absorptions de cinq solutions de concentrations

$$10n_2, \quad 9n_2, \quad 8n_2, \quad 7n_2, \quad 6n_2,$$

avec  $n_2 = 0,004$  éq.-gr., on trouve pour les différences premières des  $\log \sin \alpha_{2\lambda}$  les valeurs successives

| $D_{\lambda_1}$ . | $D_{\lambda_2}$ . | $D_{\lambda_3}$ . |
|-------------------|-------------------|-------------------|
| 118 — 3           | 101 + 3           | 82 — 3            |
| 118 — 1           | 101 — 1           | 82 — 1            |
| 118               | 101 — 3           | 82 + 7            |
| 118 + 4           | 101               | 82 — 2            |

qui, à plus de  $\frac{1}{40}$  près, sont égales à leurs valeurs moyennes, lesquelles déterminent d'ailleurs, pour les  $B_\lambda$  des solutions examinées, la série des nombres

$$B_{\lambda_1} = 61,1, \quad B_{\lambda_2} = 52,3 \quad B_{\lambda_3} = 42,5,$$

égaux, au degré d'approximation des mesures, à ceux précédemment obtenus.

Ces diverses mesures donnent, comme valeurs moyennes des  $B_\lambda$ ,

$$B_{\lambda_1} = 61,6, \quad B_{\lambda_2} = 50,7, \quad B_{\lambda_3} = 41,2.$$

## II. — SOLUTIONS AQUEUSES.

Les solutions aqueuses d'acétate de Cu sont bleues et beaucoup moins absorbantes que les précédentes. Les résultats des déterminations faites sur ces solutions sont rassemblés dans le Tableau suivant :

| $n$ .          | $\delta$ . | $m_{\lambda_1}$ |       | $m_{\lambda_2}$ |       | $m_{\lambda_3}$ |       |
|----------------|------------|-----------------|-------|-----------------|-------|-----------------|-------|
|                |            | obs.            | calc. | obs.            | calc. | obs.            | calc. |
| 1 $\times n_1$ | 0,14       | 7,94            | 7,04  | 6,54            | 5,54  | 5,29            | 4,08  |
| 0,5... »       | 0,21       | 7,02            | 6,58  | 5,62            | 5,17  | 4,29            | 3,82  |
| 0,25... »      | 0,29       | 6,17            | 6,03  | 4,76            | 4,75  | 3,52            | 3,52  |
| 0,05... »      | 0,51       | 4,58            | 4,58  | 3,66            | 3,60  | 2,83            | 2,66  |
| 0,025... »     | 0,63       | 3,59            | 3,74  | 2,72            | 2,96  | 2,00            | 2,20  |
| 0,0125... »    | 0,73       | 3,17            | 3,17  | 2,42            | 2,44  | 1,81            | 1,81  |

En coordonnées  $\delta$  et  $m_\lambda$ , les quatre solutions les plus étendues donnent quatre séries de trois points répartis sensiblement sur trois droites qui déterminent pour les

$a_\lambda$  et  $b_\lambda$  les valeurs

|                   | $\lambda_1.$ | $\lambda_2.$ | $\lambda_3.$ |
|-------------------|--------------|--------------|--------------|
| $a_\lambda$ ..... | 1,30         | 1,00         | 0,75         |
| $b_\lambda$ ..... | 7,95         | 6,25         | 4,60         |

Si l'on calcule d'après les valeurs ainsi déterminées celles des  $m_\lambda$  correspondant aux six solutions examinées et qu'on rapproche les résultats du calcul de ceux que donnaient les observations directes (*voir* le Tableau précédent), on constate que les écarts, qui n'excèdent pas le  $\frac{1}{10}$  pour les quatre solutions les plus étendues, dépassent notablement cette limite pour la solution  $\frac{n_1}{2}$  et sont encore plus considérables pour la solution  $n_1$ .

Ce fait nouveau peut être interprété de deux façons. On peut supposer, en premier lieu, que, aux fortes dilutions, l'acétate est dissocié hydrolytiquement d'une façon complète, en sorte que les  $b_\lambda$  déterminés par les droites précédentes correspondent non à la molécule  $(C^2H^3O^2)^2Cu$ , mais à la base  $Cu(OH)^2$ . Aux concentrations plus fortes l'hydrolyse serait incomplète et la portion d'acétate non décomposée relèverait la couleur de la solution.

En second lieu, on peut ne pas faire intervenir la dissociation hydrolytique et supposer que l'accroissement anormal de la coloration aux fortes concentrations est dû à un commencement de transformation de l'hydrate des solutions aqueuses en un autre moins riche en eau et qui pourrait être l'hydrate très coloré des solutions alcooliques.

Nous allons déduire de l'étude de solutions renfermant un mélange d'acétate et d'acide acétique que cette seconde hypothèse est celle qui rend le mieux compte des faits observés.

### III. — SOLUTIONS ACÉTIQUES.

On a comparé cinq solutions de même concentration en acétate  $\left(\frac{n_1}{4}\right)$  et renfermant respectivement 60, 40, 20,

10 et 5 pour 100 d'acide acétique cristallisable. Leurs coefficients sont respectivement

| Pour 100 d'acide. | $m_{\lambda_1}$ . | $m_{\lambda_2}$ . | $m_{\lambda_3}$ . |
|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| 60 .....          | 27,2              | 23,6              | 16,6              |
| 40 .....          | 8,15              | 6,50              | 5,30              |
| 20 .....          | 7,40              | 5,97              | 4,94              |
| 10 .....          | 6,55              | 5,11              | 4,23              |
| 5 .....           | 6,36              | 5,00              | 4,01              |

Comme on le voit, ces coefficients tendent, lorsque la quantité d'acide ajoutée augmente, à se rapprocher, comme ordre de grandeur, des coefficients propres aux solutions alcooliques. Or, l'accroissement de couleur provoqué par l'addition d'acide ne peut être attribué ni à une diminution du degré d'ionisation, ce degré restant très faible pour toutes les solutions étudiées, ni à une diminution de l'hydrolyse, la quantité minima (5 pour 100) d'acide ajoutée étant plus que suffisante pour supprimer l'hydrolyse de l'acétate, supposée complète à la dilution employée. On ne peut vraisemblablement attribuer les variations de couleur observées qu'à une déshydratation progressive de l'acétate sous l'influence de l'acide acétique, et à sa transformation en un hydrate moins riche en eau que celui des solutions aqueuses étendues et qui est probablement celui que renferment les solutions alcooliques.

Cette dernière hypothèse semble, du reste, justifiée par le fait suivant. Si l'on calcule, dans la solution à 60 pour 100 d'acide, la proportion relative des deux hydrates par la relation

$$m_{\lambda} = x B_{\lambda} + (1 - x) b_{\lambda},$$

on trouve, en effectuant le calcul sur  $\lambda_1$ ,

$$x = 0,35.$$

Si l'on remplace alors  $x$  par 0,35 dans les équations analogues relatives à  $\lambda_2$  et  $\lambda_3$ , en considérant  $m_{\lambda}$  comme inconnu, on calcule

$$m_{\lambda_2} = 22,2, \quad m_{\lambda_3} = 17,6,$$

valeurs qui, à l'ordre d'approximation des mesures, sont bien égales à celles qu'on déduit de l'étude directe de la solution.

#### Chlorure de cuivre.

De la densité d'une solution contenant par litre 145<sup>g</sup>,7 de sel solide ( $d_{170} = 1,100$ ) on conclut que celui-ci a bien la composition théorique  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

#### I. — SOLUTIONS ALCOOLIQUES.

Les solutions alcooliques de  $\text{CuCl}_2$  sont vertes. Les solutions normale, bidécime, décime et centime ont respectivement pour coefficients d'absorption

| $n$ .      | $B_{\lambda_1}$ . | $B_{\lambda_2}$ . | $B_{\lambda_3}$ . |
|------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| 1 .....    | 3,59              | 2,93              | 2,12              |
| 0,2 .....  | 3,78              | 2,78              | 2,10              |
| 0,1 .....  | 3,53              | 2,89              | 2,13              |
| 0,01 ..... | 3,62              | 2,85              | 2,08              |

D'autre part, la série de concentrations en progression arithmétique

$$6n_1, \quad 5n_1, \quad 4n_1, \quad 3n_1, \quad 2n_1,$$

avec  $n_1 = 0,0775$  éq.-gr., comparées sous l'épaisseur  $0^{\text{cm}},965$ , donnent pour les différences premières des  $L \sin \alpha_{2\lambda}$  la suite de valeurs

| $D_{\lambda_1}$ . | $D_{\lambda_2}$ . | $D_{\lambda_3}$ . |
|-------------------|-------------------|-------------------|
| 133 — 2           | 107 — 1           | 81 — 3            |
| 133 — 1           | 107 — 1           | 81 — 1            |
| 133 + 3           | 107 — 3           | 81 + 4            |
| 133 — 2           | 107 + 7           | 81 — 1            |

égales, au  $\frac{1}{10}$  près, à leurs moyennes, lesquelles définissent pour coefficients moyens des solutions étudiées

$$B_{\lambda_1} = 3,53, \quad B_{\lambda_2} = 2,86, \quad B_{\lambda_3} = 2,16.$$

De ces données on peut conclure que, entre 1 et

0,01 éq.-gr. par litre, les solutions acooliques conservent la même couleur, les écarts avec les valeurs moyennes

$$B_{\lambda_1} = 3,61, \quad B_{\lambda_2} = 2,86, \quad B_{\lambda_3} = 2,12$$

ne dépassant pas, en effet, le  $\frac{1}{40}$  et ne présentant, d'autre part, aucune relation nette avec les changements de concentration.

## II. — SOLUTIONS AQUEUSES.

Les solutions aqueuses du  $\text{CuCl}^2$  sont vertes jusqu'à la concentration de 4 éq.-gr. environ, bleues pour les dilutions supérieures. Les concentrations étudiées ont varié de 8 à 0,01 éq.-gr. Voici, au reste, la série de ces concentrations avec leurs degrés de dissociation et les  $m_\lambda$  correspondants :

| n.         | $\delta$ . | $m_{\lambda_1}$ |       | $m_{\lambda_2}$ |       | $m_{\lambda_3}$ |       |
|------------|------------|-----------------|-------|-----------------|-------|-----------------|-------|
|            |            | obs.            | calc. | obs.            | calc. | obs.            | calc. |
| 8 .....    | 0,09       | 3,08            | 2,01  | 2,50            | 1,40  | 1,80            | 1,01  |
| 6 .....    | 0,14       | 2,77            | 1,98  | 2,01            | 1,38  | 1,40            | 1,00  |
| 4 .....    | 0,24       | 1,92            | 1,90  | 1,29            | 1,34  | 0,99            | 0,97  |
| 0,820 .... | 0,46       | 1,70            | 1,73  | 1,28            | 1,24  | 0,90            | 0,90  |
| 0,675 .... | 0,48       | 1,72            | 1,72  | 1,23            | 1,23  | 0,86            | 0,89  |
| 0,197 .... | 0,67       | 1,57            | 1,57  | 1,10            | 1,15  | 0,90            | 0,84  |
| 0,103 .... | 0,72       | 1,46            | 1,53  | 1,10            | 1,13  | 0,80            | 0,82  |
| 0,0197 ... | 0,89       | 1,44            | 1,40  | 1,06            | 1,06  | 0,76            | 0,77  |
| 0,0103 ... | 0,91       | 1,38            | 1,38  | 1,08            | 1,05  | 0,78            | 0,76  |

En coordonnées  $m_\lambda$  et  $\delta$ , les sept dernières solutions définissent trois droites à l'aide desquelles on calcule

|                   | $\lambda_1$ . | $\lambda_2$ . | $\lambda_3$ . |
|-------------------|---------------|---------------|---------------|
| $a_\lambda$ ..... | 1,31          | 1,01          | 0,74          |
| $b_\lambda$ ..... | 2,08          | 1,44          | 1,04          |

Les  $m_\lambda$  calculés à l'aide de ces valeurs ne diffèrent pas de plus de  $\frac{1}{40}$  des  $m_\lambda$  observés en ce qui concerne les sept solutions les plus étendues. Pour les solutions octa- et hexanormales, lesquelles sont franchement vertes, les deux groupes de valeurs s'écartent au contraire no-

tablement (*voir* le Tableau qui précède), mettant ainsi en évidence le changement de coloration observé. Ce changement rapproche, d'ailleurs, d'aspect les solutions aqueuses et les solutions alcooliques. Il peut être attribué à un commencement de transformation de l'hydrate des solutions étendues en un hydrate moins riche en eau et qui serait celui des solutions alcooliques.

Au surplus si, admettant cette manière de voir, on calcule pour les solutions octa- et hexanormales et sur la radiation  $\lambda_2$ , par exemple, la proportion d'hydrate alcoolique qu'elles contiennent par la relation

$$m_{\lambda_2} = \delta \alpha_{\lambda_2} + x B_{\lambda_2} + (1 - \delta - x) b_{\lambda_2},$$

on trouve pour  $x$  les valeurs 0,73 et 0,40, lesquelles, portées dans les relations analogues relatives à  $\lambda_1$  et  $\lambda_3$ , donnent pour  $m_{\lambda_1}$  et  $m_{\lambda_3}$  les valeurs :

| $n$ .  | $m_{\lambda_1}$ . | $m_{\lambda_3}$ . |
|--------|-------------------|-------------------|
| 8..... | 3,20              | 1,83              |
| 6..... | 2,69              | 1,47              |

égales, au dixième près, à celles qu'ont données les observations directes.

### III. — MÉLANGES DE CHLORURE DE CUIVRE ET D'ÉLECTROLYTES ÉTRANGERS.

Le changement de couleur des solutions aqueuses de  $\text{CuCl}^2$  avec la concentration conduit naturellement à chercher s'il existe une relation nécessaire entre l'ionisation de ces solutions et la transformation des deux hydrates bleu et vert l'un dans l'autre, autrement dit si, dans la relation

$$m_{\lambda} = \delta \alpha_{\lambda} + x B_{\lambda} + (1 - \delta - x) b_{\lambda},$$

$\delta$  étant fixé,  $x$  et  $m_{\lambda}$  le sont aussi.

Il suffit, pour s'en rendre compte, de modifier la valeur de  $\delta$  par l'addition au chlorure de Cu d'un autre électrolyte et de noter les variations correspondantes des  $m_{\lambda}$ .

Or, en premier lieu, si l'on prépare une solution décimale de  $\text{CuCl}_2$  dans une liqueur contenant 40 pour 100 de  $\text{ZnCl}_2$ , liqueur dont le degré de dissociation est 0,09 d'après Kohlraush, la solution réalisée est verte. Le degré de dissociation de la solution peut être considéré comme égal à celui, 0,09, du dissolvant employé. La solution a d'ailleurs comme  $m_\lambda$  :

$$m_{\lambda_1} = 3,00, \quad m_{\lambda_2} = 2,41, \quad m_{\lambda_3} = 1,67,$$

c'est-à-dire sensiblement ceux de la solution octanormale, dont le degré de dissociation est précisément aussi 0,09. Il semble donc que, dans ce cas particulier tout au moins, la dissociation a seule réglé la coloration.

Mais d'autres mesures vont nous montrer qu'on aurait tort de généraliser cet accord, qui n'est probablement que fortuit. Si l'on réalise en effet deux solutions tétranormales de  $\text{CuCl}_2$  dans des liqueurs contenant respectivement 1 et 3 équ.-gr. de  $\text{KCl}$  par litre, on observe que les solutions ainsi préparées, au lieu d'être bleues comme la solution tétranormale dans l'eau pure, sont, la seconde franchement verte, la première d'un vert bleuâtre. Or les dissolvants employés ont respectivement pour degrés de dissociation 0,75, 0,67; ils n'ont pu qu'augmenter celui du  $\text{CuCl}_2$  qui, en solution tétranormale dans l'eau pure, est seulement 0,24.

Si donc l'ionisation réglait seule la coloration, les deux solutions auraient dû rester bleues. Ces solutions ont d'ailleurs pour coefficients d'absorption :

|                                                               | $m_{\lambda_1}$ . | $m_{\lambda_2}$ . | $m_{\lambda_3}$ . |
|---------------------------------------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| 1 — 4 $\text{Cu} \frac{1}{2} \text{Cl}$ , $\text{KCl}$ .....  | 2,43              | 1,90              | 1,39              |
| 2 — 4 $\text{Cu} \frac{1}{2} \text{Cl}$ , 3 $\text{KCl}$ .... | 2,50              | 1,98              | 1,51              |

Si l'on admet que la solution 2, qui est verte, renferme uniquement le  $\text{CuCl}_2$  à l'état d'hydrate vert et que, dans cette hypothèse, on calcule son degré de dissociation  $\delta$  par la formule

$$m_\lambda = \delta a_\lambda + (1 - \delta) B_\lambda,$$

on trouve, suivant qu'on raisonne sur  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  ou  $\lambda_3$ , pour  $\delta$  les trois valeurs

$$0,46 + 0,03, \quad 0,46 + 0,01, \quad 0,46 - 0,03,$$

qu'on peut considérer comme égales au degré d'approximation des mesures. L'hypothèse faite sur la constitution de la solution paraît ainsi justifiée.

On ne peut évidemment appliquer cette interprétation à la solution 1, qui est bleu verdâtre et renferme par conséquent une forte proportion d'hydrate bleu. Et cependant les coefficients d'absorption des deux solutions sont très voisins. Il suffit, pour expliquer cette contradiction apparente, de remarquer que, la masse de sel étranger étant beaucoup plus faible dans 1 que dans 2, l'influence de ce sel sur l'ionisation est également moindre, autrement dit que le degré de dissociation de 1 doit être notablement inférieur à celui de 2. Or, si la présence de l'hydrate bleu dans 1 a pour résultat de diminuer l'absorption globale, la disparition d'un certain nombre d'ions et leur remplacement par des molécules complètes a, d'autre part, pour effet de l'augmenter, en sorte qu'il peut y avoir sensiblement compensation.

En résumé :

1° L'addition à une solution étendue de chlorure bleu d'une forte quantité de chlorure étranger transforme l'hydrate bleu en hydrate vert, en même temps que l'ionisation diminue ;

2° L'addition à une solution concentrée de chlorure bleu d'une quantité presque équivalente d'un chlorure étranger plus dissocié transforme l'hydrate bleu en hydrate vert, en même temps que l'ionisation augmente ;

3° L'addition à la même solution de chlorure bleu d'une petite quantité de chlorure étranger détermine un commencement de transformation en hydrate vert, sans que l'ionisation subisse de variation sensible.

L'ionisation et la transformation d'un hydrate dans

l'autre sont donc deux phénomènes indépendants.

Quel est au surplus le rôle du chlorure étranger dans la transformation? A-t-il simplement pour effet d'augmenter la concentration effective de la solution, ou joue-t-il un rôle de déshydratant analogue à celui de l'acide sulfurique dans le cas du sulfate de cuivre? Le fait que la nature du sel étranger intervient rend plus vraisemblable cette seconde hypothèse. On peut admettre que, dans un mélange d'électrolytes en solution dans l'eau, chacun tend naturellement à passer à l'état d'hydratation maxima, et fonctionne par suite vis-à-vis des autres éléments du mélange comme un déshydratant plus ou moins énergique suivant sa nature et son affinité pour l'eau.

C'est ainsi que la solution décimale à 40 pour 100 de  $\text{ZnCl}_2$ , quoique beaucoup plus riche en molécules dissoutes que la solution octanormale de  $\text{CuCl}_2$ , a à peu près la même absorption.

D'ailleurs si, au lieu d'un autre chlorure, on ajoute à la solution de  $\text{CuCl}_2$  un élément déshydratant quelconque, sans action chimique sur le chlorure, tel que l'acide acétique, on observe qu'à mesure que s'accroît la quantité d'acide ajoutée la solution vire progressivement au vert.

Les coefficients d'une solution tétranormale de  $\text{CuCl}_2$  qu'on a étendu au quadruple de son volume avec de l'acide acétique cristallisable, coefficients qui sont

$$m_{\lambda_1} = 3,51, \quad m_{\lambda_2} = 2,78, \quad m_{\lambda_3} = 2,08.$$

montrent d'ailleurs qu'il ne s'agit pas, dans la circonstance, de la formation d'un composé particulier, mais bien de l'hydrate des solutions alcooliques dont les coefficients ont sensiblement les valeurs qui précèdent.

#### Bromure de cuivre.

##### I. — SOLUTIONS ALCOLIQUES.

La solution de  $\text{CuBr}_2$  dans l'alcool est brun rougeâtre et est très absorbante. On s'est contenté de comparer les

concentrations  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{8}$ ,  $\frac{1}{32}$  éq.-gr. dont les  $B_\lambda$  sont respectivement :

| $n$ .                | $B_{\lambda_1}$ . | $B_{\lambda_2}$ . | $B_{\lambda_3}$ . |
|----------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| $\frac{1}{2}$ .....  | 23,3 + 0,6        | 26,1 + 0,5        | 28,9 + 1,1        |
| $\frac{1}{8}$ .....  | 23,3 — 0,9        | 26,1 — 0,5        | 28,9 — 0,8        |
| $\frac{1}{32}$ ..... | 23,3 + 0,4        | 26,1 — 0,1        | 28,9 — 0,3        |

Ces coefficients sont égaux, à  $\frac{1}{10}$  près, à leurs valeurs moyennes, et les différences qu'ils présentent n'ont aucun lien avec les variations de concentration.

## II. — SOLUTIONS AQUEUSES.

Elles sont beaucoup moins absorbantes que les précédentes; elles sont d'ailleurs brunes en solution très concentrée, vertes en solution étendue, en passant par l'intermédiaire du rouge orangé et du jaune.

Les résultats des mesures faites sur les diverses concentrations examinées sont résumés dans le Tableau suivant :

| $n$ .      | $\delta$ . | $m_{\lambda_1}$ |       | $m_{\lambda_2}$ |       | $m_{\lambda_3}$ |       |
|------------|------------|-----------------|-------|-----------------|-------|-----------------|-------|
|            |            | obs.            | calc. | obs.            | calc. | obs.            | calc. |
| 8 .....    | 0,06       | 15,7            | 2,04  | 17,5            | 1,50  | 20,3            | 0,92  |
| 6 .....    | 0,09       | 8,0             | 2,01  | 8,8             | 1,48  | 9,6             | 0,91  |
| 4 .....    | 0,16       | 2,35            | 1,96  | 1,84            | 1,44  | 1,37            | 0,90  |
| 2 .....    | 0,28       | 1,87            | 1,87  | 1,37            | 1,37  | 0,89            | 0,87  |
| 1 .....    | 0,39       | 1,79            | 1,79  | 1,32            | 1,30  | 0,85            | 0,85  |
| 0,5 .....  | 0,50       | 1,68            | 1,70  | 1,20            | 1,23  | 0,82            | 0,82  |
| 0,1 .....  | 0,69       | 1,55            | 1,56  | 1,09            | 1,12  | 0,78            | 0,78  |
| 0,02 ..... | 0,81       | 1,47            | 1,47  | 1,05            | 1,05  | 0,73            | 0,75  |
| 0,01 ..... | 0,87       | 1,45            | 1,42  | 1,03            | 1,01  | 0,73            | 0,73  |

Si l'on note dans le système  $m_\lambda \delta$  les points figuratifs de chacune de ces mesures, on constate que, jusqu'à la solution binormale incluse, tous les pointés correspondant à une même radiation sont sensiblement en ligne droite. Les droites moyennes ainsi menées définissent pour les  $a_\lambda$

et  $b_\lambda$  correspondants les valeurs

|                   | $\lambda_1$ . | $\lambda_2$ . | $\lambda_3$ . |
|-------------------|---------------|---------------|---------------|
| $a_\lambda$ ..... | 1,31          | 0,94          | 0,70          |
| $b_\lambda$ ..... | 2,08          | 1,53          | 0,94          |

Aux fortes concentrations, en même temps que change l'aspect de la solution, les pointés correspondants s'écartent des droites précédentes, et cela de plus en plus à mesure qu'augmente la concentration, ainsi qu'on peut s'en rendre compte en comparant les  $m_\lambda$  observés et les  $m_\lambda$  calculés d'après les résultats qui précèdent (*voir* le Tableau). Comme pour le chlorure, on peut supposer que la perturbation est due à une transformation progressive d'un hydrate vert en un hydrate brun moins riche en eau.

Nous avons dit que, à mesure qu'augmente la concentration d'une solution aqueuse de bromure, la couleur de cette solution passe par des teintes progressives, en partant du vert pour aboutir au rouge brun par l'intermédiaire du jaune et de l'orangé. Ces colorations intermédiaires sont-elles dues à un simple mélange en diverses proportions des deux molécules brune et verte, ou au passage du bromure par un troisième état d'hydratation caractérisé par une couleur spéciale?

Il semble résulter des valeurs obtenues pour les  $m_\lambda$  des solutions concentrées que les seuls éléments constitutifs de leur coloration soient le bromure vert  $\text{CuBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  et le bromure brun, ce dernier n'étant autre, d'ailleurs, que celui qui colore les solutions alcooliques, c'est-à-dire la molécule anhydre  $\text{CuBr}_2$ .

Si, en effet, considérant les  $B_\lambda$  comme caractérisant le bromure brun des solutions aqueuses, on calcule, sur  $\lambda_1$ , par exemple, la proportion  $x$  de ce bromure que contiennent les trois solutions octa-, hexa- et tétranormales par la formule

$$m_{\lambda_1} = \delta a_{\lambda_1} + B_{\lambda_1} + (1 - x - \delta) b_{\lambda_1},$$

puis que, d'après les valeurs de  $x$  ainsi calculées, on détermine les  $m_{\lambda_2}$  et  $m_{\lambda_3}$  des trois solutions, on arrive aux résultats suivants :

| $n$ . | $x$ . | $m_{\lambda_2}$ |       | $m_{\lambda_3}$ |       |
|-------|-------|-----------------|-------|-----------------|-------|
|       |       | obs.            | calc. | obs.            | calc. |
| 8     | 0,65  | 17,5            | 17,5  | 20,3            | 19,1  |
| 6     | 0,28  | 8,8             | 8,4   | 9,6             | 8,8   |
| 4     | 0,02  | 1,84            | 1,88  | 1,37            | 1,41  |

Comme on le voit, les coefficients calculés sont, au  $\frac{1}{10}$ , égaux aux coefficients mesurés. Il paraît donc permis de conclure à l'existence, dans les solutions considérées, concurremment à l'ion Cu, des deux molécules  $\text{CuBr}^2$  et  $\text{CuBr}^2, 4\text{H}^2\text{O}$ , et de ces deux seulement.

### III. — SOLUTIONS DANS L'ALCOOL MÉLANGÉ D'EAU OU DANS DES BROMURES ÉTRANGERS.

On a repris sur le bromure de cuivre l'étude, déjà entreprise sur le chlorure, des influences qui peuvent modifier l'état d'hydratation du sel dissous. L'étude était d'ailleurs rendue plus facile dans le nouveau cas considéré, par suite de l'énorme différence d'absorption de l'hydrate et de la molécule anhydre et des divers aspects colorés que peut donner leur mélange.

Les déterminations faites ont consisté dans la comparaison des absorptions d'une série de solutions de même teneur en  $\text{CuBr}^2$  ( $\frac{1}{10}$  éq.-gr.) et réalisées, les unes dans des mélanges d'eau et d'alcool, les autres dans de l'eau tenant déjà en dissolution du KBr.

Les mélanges d'eau et d'alcool employés contenaient respectivement en volume  $\frac{1}{25}$ ,  $\frac{2}{25}$ ,  $\frac{3}{25}$  et  $\frac{4}{25}$  d'eau pour le surplus d'alcool.

Les solutions de KBr utilisées comme dissolvants renfermaient, d'autre part, 4 (saturée), 3, 2 et 1 éq.-gr. de bromure par litre. Comme apparence colorée, ces solutions

se classent immédiatement dans l'ordre suivant :

|             |                                                                                                                                            |
|-------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Vert .....  | $\left\{ \begin{array}{l} \frac{4}{25} \text{ eau,} \\ 1 \text{ éq.-gr. K Br,} \\ 2 \quad \text{»} \quad \text{K Br.} \end{array} \right.$ |
| Jaune ..... | $\left\{ \begin{array}{l} \frac{3}{25} \text{ eau,} \\ 3 \text{ éq.-gr. K Br.} \end{array} \right.$                                        |
| Orangé..... | $\left\{ \begin{array}{l} \frac{2}{25} \text{ eau,} \\ 4 \text{ éq.-gr. K Br.} \end{array} \right.$                                        |
| Rouge.....  | $\frac{1}{25} \text{ eau.}$                                                                                                                |

On peut admettre que, dans les solutions de même couleur, le partage entre les deux hydrates brun et vert est sensiblement le même.

Or, si l'on compare la solution alcoolique à la solution bromurée de même coloration, la concentration effective de la première, considérée comme solution aqueuse, est bien inférieure à celle de la seconde. On conclut de là que l'équilibre entre l'hydrate et la molécule anhydre est réglé, non pas tant par la quantité absolue d'eau existante, mais surtout par les influences déshydratantes qui s'exercent au sein de la solution. C'est le résultat auquel nous avait amené l'étude du chlorure de cuivre. Des comparaisons qui précèdent on peut, en particulier, déduire que l'alcool est un déshydratant plus énergique que le K Br, celui-ci plus énergique que le bromure de cuivre.

On a mesuré approximativement les  $m_\lambda$  des huit solutions précédentes, en réglant préalablement l'ouverture des deux fentes du spectrophotomètre, de façon qu'à vide il y eût, autant que possible, égalité d'éclairement maximum entre les deux plages. En réalité, cette égalité ne peut exister que pour une radiation déterminée, mais les erreurs qu'on commet, en admettant que l'identité subsiste dans le reste du spectre, n'ont aucune importance au point de vue de la comparaison qu'on se proposait.

Les coefficients ainsi calculés ont d'ailleurs pour

valeurs :

| Solutions.                     | $m_{\lambda_1}$ . | $m_{\lambda_2}$ . | $m_{\lambda_3}$ . | $m_{\lambda_4}$ . | $m_{\lambda_5}$ . | $m_{\lambda_6}$ . |
|--------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Eau pure .....                 | 1,03              | 0,55              | 0,26              | 0,06              | 0,05              | 0,05              |
| Eau + KBr.....                 | 1,19              | 0,58              | 0,34              | 0,06              | 0,05              | 0,05              |
| Eau + 2 KBr.....               | 1,39              | 0,68              | 0,42              | 0,05              | 0,07              | 0,07              |
| Alcool + $\frac{4}{25}$ eau... | 1,78              | 0,91              | 0,14              | 0,06              | 0,12              | 0,12              |
| Eau + 3 KBr.....               | 1,61              | 0,89              | 0,94              | 1,03              | 1,31              | 1,31              |
| Alcool + $\frac{3}{25}$ eau... | 1,88              | 0,99              | 0,84              | 1,11              | 1,46              | 1,46              |
| Eau + 4 KBr.....               | 1,85              | 1,55              | 1,81              | 2,64              | 3,15              | 3,15              |
| Alcool + $\frac{2}{25}$ eau... | 3,06              | 2,47              | 3,19              | 3,83              | 5,22              | 5,22              |
| Alcool + $\frac{1}{25}$ eau... | 5,03              | 4,82              | 6,82              | 9,67              | 14,12             | 14,12             |

De l'examen de ce Tableau il résulte que, lorsqu'on passe d'une dissolution bromurée à la dissolution alcoolique de même coloration, l'absorption, tout en présentant un minimum pour le même  $\lambda$ , croît en valeur absolue. On ne peut guère attribuer cette variation de degré qu'à une différence dans l'état d'ionisation des deux catégories de solutions, les solutions alcooliques étant vraisemblablement très peu dissociées et les solutions bromurées ayant, au contraire, plus de la moitié de leurs molécules à l'état d'ions.

Ces résultats témoignent, une fois de plus, de l'indépendance de l'ionisation et du degré d'hydratation.

Rappelons à ce propos que P. Sabatier, obtenant, par addition d'un bromure alcalin aux solutions brunes de  $\text{CuBr}^2$ , des solutions rouges, en conclut que le mélange avait pour résultat de déterminer la formation d'un bromure double rouge.

Cette conclusion ne peut guère s'accorder avec les résultats qui précèdent. Le mélange, en effet, d'une solution étendue de  $\text{CuBr}^2$  à une solution concentrée de KBr devrait transformer complètement le sel de Cu en bromure double ; autrement dit, les quatre solutions bromurées de tout à l'heure devraient être uniformément rouges. Or, les deux premières sont vertes, la troisième jaune, la qua-

trième orangée; autrement dit, leur couleur est essentiellement fonction de la quantité de déshydratant  $\text{KBr}$  ajoutée.

Au surplus, il est facile de rendre compte, sans faire intervenir la formation d'un bromure double, des résultats obtenus par Sabatier.

La solution aqueuse de  $\text{CuBr}^2$  est brune à partir de la concentration de 3 éq.-gr. par litre environ. Elle est alors brun vert et, lorsque la concentration augmente, devient successivement brun jaune (4 éq.-gr.), brun orangé (6 éq.-gr.) et finalement brun rouge (8 éq.-gr.). Ces quatre solutions, saturées de  $\text{KBr}$  solide, virent toutes au brun rouge. La masse de sel de  $\text{K}$  correspondant à la saturation est d'ailleurs de 4 éq.-gr. par litre environ. Cette masse en dissolution joue vis-à-vis du sel de  $\text{Cu}$  le rôle d'un déshydratant énergique et l'amène à un état d'hydratation au plus égal à celui des solutions octanormales : la solution doit donc uniformément virer au rouge.

Ce qui justifie au reste cette interprétation, c'est qu'une solution normale, par exemple, additionnée progressivement de  $\text{KBr}$  jusqu'à saturation, vire successivement du vert clair au brun vert, au brun jaune, mais ne peut arriver à dépasser le brun orangé des solutions hexanormales.

On n'a pas fait sur ces mélanges concentrés de mesures quantitatives, qui auraient été d'une interprétation difficile, l'état d'ionisation de ces mélanges étant complètement inconnu.

#### Sels de cobalt.

A titre de vérification, et pour élargir un peu le champ des recherches, on a joint à l'étude des sels de  $\text{Cu}$  celle de deux sels de  $\text{Co}$  : le nitrate et le chlorure.

Comme, en solution aqueuse tout au moins, les deux

sels étudiés sont rouges, on ne pouvait, à moins d'opérer sous de très fortes épaisseurs, rapporter les mesures aux mêmes radiations que pour les sels de Cu. Les déterminations ont porté sur trois radiations jaunes :

$$\lambda_1 = 559\mu\mu, \quad \lambda_2 = 550\mu\mu, \quad \lambda_3 = 542\mu\mu$$

et accessoirement sur la radiation rouge

$$\lambda_4 = 657\mu\mu,$$

la radiation orangée

$$\lambda_5 = 575\mu\mu$$

et la radiation verte

$$\lambda_6 = 500\mu\mu.$$

L'étude des sels de Co conduit d'ailleurs aux mêmes conclusions que celle des sels de Cu qu'elle ne fait que vérifier, ainsi qu'on peut s'en rendre compte par l'exposé des résultats obtenus.

Disons d'ailleurs que les études colorimétriques relatives aux sels de Co sont peu nombreuses et n'ont qu'un rapport lointain avec les recherches actuelles.

Stortenbeker étudie en 1892 l'équilibre entre les deux hydrates  $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  bleu et  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  rouge, au point de vue de la règle des phases, qu'il trouve d'ailleurs complètement vérifiée par les résultats obtenus.

Étard, d'autre part, en 1895, en suivant d'une façon continue et complète le spectre du chlorure de Co, conclut que ce spectre est non pas continu, mais formé d'une série de bandes fines. Ce fait peut d'ailleurs, au point de vue des vérifications qu'on se propose, être considéré comme sans importance.

#### Nitrate de cobalt.

##### I. — SOLUTIONS AQUEUSES.

Les concentrations étudiées sont des multiples d'une concentration  $n_1$  égale, d'après la valeur de la densité de la solution  $4n_1$ , à 1,02 éq.-gr.

Pour déterminer les  $\delta$  de ces solutions (Kohlrausch n'a

rien publié sur les sels de Co), on mesurait leur conductibilité dans le vase à résistances liquides employé et en outre celle de la solution  $\frac{2n_1}{10^4}$ . On prenait, pour ramener toutes les mesures à 18°, comme coefficient de variation de la conductibilité avec la température, 0,02, valeur moyenne du coefficient de variation des électrolytes et dont la valeur exacte était d'ailleurs sans grande importance, toutes les déterminations s'étant effectuées entre 18° et 19°.

A l'aide des résultats obtenus on pouvait construire une courbe de laquelle on déduisait la valeur approximative de la conductibilité moléculaire limite du sel (rapportée à l'appareil) et par suite les degrés de dissociation des diverses solutions examinées.

Les résultats de ces diverses mesures, ainsi que des déterminations colorimétriques, sont résumés dans le Tableau suivant :

| n.                       | Cond. mol.<br>à 18°<br>rapportée<br>à<br>l'appareil. |      | $m_{\lambda_1}$ |       | $m_{\lambda_2}$ |       | $m_{\lambda_3}$ |       |
|--------------------------|------------------------------------------------------|------|-----------------|-------|-----------------|-------|-----------------|-------|
|                          | $\delta$ .                                           |      |                 |       |                 |       |                 |       |
|                          |                                                      |      | obs.            | calc. | obs.            | calc. | obs.            | calc. |
| $\frac{1}{4}n_1$ .....   | 0,146                                                | 0,17 | 0,39            | 0,37  | 0,46            | 0,45  | 0,63            | 0,63  |
| $\frac{2}{5}n_1$ .....   | 0,246                                                | 0,29 | 0,33            | 0,34  | 0,40            | 0,42  | 0,61            | 0,61  |
| $\frac{1}{3}n_1$ .....   | 0,315                                                | 0,37 | 0,32            | 0,32  | 0,40            | 0,40  | 0,57            | 0,59  |
| $\frac{1}{5}n_1$ .....   | 0,402                                                | 0,47 | 0,29            | 0,30  | 0,37            | 0,37  | 0,57            | 0,57  |
| $\frac{1}{6}n_1$ .....   | 0,562                                                | 0,65 | 0,24            | 0,26  | 0,32            | 0,32  | 0,54            | 0,53  |
| $\frac{1}{10}n_1$ ....   | 0,608                                                | 0,71 | 0,23            | 0,24  | 0,30            | 0,30  | 0,51            | 0,52  |
| $\frac{1}{20}n_1$ ....   | 0,691                                                | 0,80 | 0,22            | 0,22  | 0,28            | 0,28  | 0,49            | 0,50  |
| $\frac{1}{100}n_1$ ..    | 0,806                                                | »    | »               | »     | »               | »     | »               | »     |
| Cond. mol.<br>limite . . | 0,860                                                |      |                 |       |                 |       |                 |       |

Dans le système de coordonnées  $\delta$ ,  $m_{\lambda}$ , les résultats qui précèdent définissent trois droites qui déterminent pour les  $a_{\lambda}$  et  $b_{\lambda}$  correspondants les valeurs :

|                     | $\lambda_1$ . | $\lambda_2$ . | $\lambda_3$ . |
|---------------------|---------------|---------------|---------------|
| $a_{\lambda}$ ..... | 0,175         | 0,225         | 0,457         |
| $b_{\lambda}$ ..... | 0,405         | 0,500         | 0,665         |

A l'aide de ces valeurs on peut calculer les  $m_\lambda$  des diverses solutions étudiées, comme le montre le Tableau qui précède, les nombres calculés ne diffèrent pas de plus de  $\frac{1}{40}$  des nombres directement mesurés.

## II. — SOLUTIONS ALCOOLIQUES.

Les solutions alcooliques de nitrate de Co sont rouges comme les solutions aqueuses. On a comparé les absorptions de quatre solutions de concentrations :

$$\frac{n_1}{2}, \quad \frac{n_1}{8}, \quad \frac{n_1}{32}, \quad \frac{n_1}{64},$$

$n_1$  ayant même valeur que pour les solutions aqueuses. Leurs coefficients d'absorption sont respectivement :

| $n.$                               | $B_{\lambda_1}.$ | $B_{\lambda_2}.$ | $B_{\lambda_3}.$ |
|------------------------------------|------------------|------------------|------------------|
| $\frac{n_1}{2} \dots \dots \dots$  | 1,10             | 1,68             | 2,42             |
| $\frac{n_1}{8} \dots \dots \dots$  | 2,10             | 2,51             | 3,61             |
| $\frac{n_1}{32} \dots \dots \dots$ | 2,23             | 2,75             | 3,79             |
| $\frac{n_1}{64} \dots \dots \dots$ | 2,17             | 2,78             | 3,76             |

Comme on le voit d'après ce Tableau, quand on passe de la concentration  $\frac{n_1}{2}$  à la concentration  $\frac{n_1}{8}$ , l'absorption est presque doublée; elle augmente encore un peu dans le passage de  $\frac{n_1}{8}$  à  $\frac{n_1}{32}$ , puis reste ensuite constante, à l'approximation des mesures près.

On ne peut évidemment expliquer ces variations par un phénomène d'ionisation. Il faudrait, en effet, admettre l'existence assez improbable d'un ion spécial aux solutions alcooliques, plus coloré que la molécule elle-même, très différent par conséquent de celui des solutions aqueuses, et, d'autre part, une loi de variation de la dissociation

également toute particulière, celle-ci augmentant d'abord très rapidement pour devenir ensuite sensiblement constante.

Il semble beaucoup plus rationnel d'attribuer les variations de couleur observées à la présence des  $6^{\text{mol}}$  d'eau qui accompagnent la molécule de nitrate, et qui transforment l'alcool employé comme dissolvant en un mélange d'eau et d'alcool. Cette hypothèse devient tout à fait plausible si l'on admet en même temps que l'hydrate des solutions alcooliques est, comme pour les sels de Cu, complètement différent de celui des solutions aqueuses et peut même, dans le cas particulier considéré, être constitué par la molécule anhydre.

Ce qui tend au reste à justifier cette manière de voir, c'est que, si l'on additionne la solution  $\frac{n_1}{8}$  de 3 pour 100 d'eau, c'est-à-dire à peu près de la quantité d'eau apportée par les cristaux de nitrate dans la solution  $\frac{n_1}{2}$ , les coefficients d'absorption tombent immédiatement à des valeurs à peu près égales à celles qu'on trouve pour cette dernière :

$$B_{\lambda_1} = 1,06, \quad B_{\lambda_2} = 1,57, \quad B_{\lambda_3} = 2,51.$$

On peut objecter à l'interprétation actuelle qu'elle aurait dû s'appliquer aux nitrate et sulfate de Cu, qui sont également, à l'état solide, très hydratés, et dont nous avons cependant constaté la constance de la coloration en solution alcoolique.

A cette objection on peut répondre que, en ce qui concerne le sulfate de Cu, il est à présumer que l'hydrate des solutions alcooliques est l'hydrate à  $4^{\text{mol}}$ , peu différent par conséquent de l'hydrate à  $5^{\text{mol}}$  cristallisé, en sorte que la quantité d'eau libérée et qui peut se mélanger à l'alcool est très faible. Quant au nitrate de cuivre, la constitution de sa molécule alcoolique est, il est vrai,

inconnue, mais l'échantillon de sel solide sur lequel on opérait était beaucoup moins hydraté que ne le prévoit la formule théorique  $\text{Cu}(\text{AzO}^3)^2, 5\text{H}^2\text{O}$ , et cela seul peut suffire à expliquer la constance de coloration observée.

### III. — MÉLANGES DE NITRATE DE COBALT ET D'AUTRES NITRATES.

Puisque le nitrate de cobalt n'existe en solution aqueuse qu'à un seul état d'hydratation, l'addition à une de ses solutions d'un nitrate étranger devra modifier la coloration, non dans le sens des concentrations effectives, mais uniquement dans celui où variera, par suite de cette addition, le degré de dissociation. C'est, en effet, ce que l'expérience constate, ainsi qu'on peut s'en rendre compte par les résultats qui suivent.

On a étudié en premier lieu trois solutions décimes d'azotate de Co dans des liqueurs renfermant respectivement 6, 4 et 2 éq.-gr. d'azotate de Zn, liqueurs dont les  $\delta$  sont respectivement, d'après Kohlrausch,

$$0,14, \quad 0,20, \quad 0,36;$$

on peut admettre que ces nombres représentent aussi les degrés de dissociation globaux après le mélange, à cause de la petite masse de sel de Co devant celle du sel de Zn. Si l'on met en regard les coefficients mesurés des coefficients calculés avec les  $\delta$  qui précèdent, on arrive aux résultats assez concluants suivants :

| Concentration en<br>$\text{AzO}^3\text{Zn}^{\frac{1}{2}}$ . | $\delta$ . | $m_{\lambda_1}$ |       | $m_{\lambda_2}$ |       | $m_{\lambda_3}$ |       |
|-------------------------------------------------------------|------------|-----------------|-------|-----------------|-------|-----------------|-------|
|                                                             |            | obs.            | calc. | obs.            | calc. | obs.            | calc. |
| 6 . . . . .                                                 | 0,14       | 0,36            | 0,37  | 0,49            | 0,46  | 0,65            | 0,63  |
| 4 . . . . .                                                 | 0,20       | 0,34            | 0,35  | 0,43            | 0,43  | 0,62            | 0,62  |
| 2 . . . . .                                                 | 0,36       | 0,32            | 0,32  | 0,42            | 0,40  | 0,59            | 0,59  |

On a étudié, d'autre part, une solution normale de nitrate de cobalt dans une liqueur normale de nitrate de potassium. Si le degré de dissociation règle seul, dans le cas considéré, la coloration, celle-ci doit être plus faible

que si le sel de K n'existait pas, puisque celui-ci est plus dissocié à égale concentration que le nitrate de Co et doit, par conséquent, augmenter son état d'ionisation

Or, les coefficients d'absorption mesurés :

$$m_{\lambda_1} = 0,302, \quad m_{\lambda_2} = 0,378, \quad m_{\lambda_3} = 0,565$$

sont en réalité plus faibles que ceux qui correspondent à la solution aqueuse normale.

Si d'ailleurs on calcule, d'après les nombres précédents, le degré de dissociation de la solution, on obtient pour celui-ci les trois valeurs :

$$0,46 - 0,01, \quad 0,46, \quad 0,46 + 0,02,$$

qu'on peut considérer comme égales au degré d'approximation des mesures.

### Chlorure de cobalt.

#### I. — SOLUTIONS AQUEUSES.

Les concentrations étudiées sont des multiples d'une concentration  $n_1$  déterminée par la densité de la solution  $2n_1$  et égale à 0,912 éq.-gr.

Les  $\delta$  correspondants étaient déterminés comme pour le nitrate.

Le Tableau qui suit donne le résumé des résultats obtenus.

| n.                      | Cond. mol.<br>à 18° rapp.<br>à l'appar. | $\delta$ . | $m_{\lambda_1}$ |       | $m_{\lambda_2}$ |       | $m_{\lambda_3}$ |       |
|-------------------------|-----------------------------------------|------------|-----------------|-------|-----------------|-------|-----------------|-------|
|                         |                                         |            | obs.            | calc. | obs.            | calc. | obs.            | calc. |
| 6 $n_1$ .....           | 0,091                                   | 0,10       | 0,43            | 0,38  | 0,61            | 0,53  | 0,82            | 0,76  |
| 4 $n_1$ .....           | 0,126                                   | 0,15       | 0,38            | 0,37  | 0,54            | 0,52  | 0,76            | 0,75  |
| 2 $n_1$ .....           | 0,227                                   | 0,26       | 0,34            | 0,35  | 0,48            | 0,48  | 0,71            | 0,71  |
| 1 $n_1$ .....           | 0,321                                   | 0,37       | 0,32            | 0,32  | 0,45            | 0,45  | 0,65            | 0,67  |
| 0,5 $n_1$ .....         | 0,407                                   | 0,47       | 0,32            | 0,30  | 0,41            | 0,41  | 0,64            | 0,64  |
| 0,1 $n_1$ .....         | 0,568                                   | 0,66       | 0,26            | 0,26  | 0,35            | 0,35  | 0,56            | 0,57  |
| 0,05 $n_1$ ....         | 0,619                                   | 0,72       | 0,25            | 0,25  | 0,32            | 0,33  | 0,54            | 0,54  |
| 0,01 $n_1$ ....         | 0,698                                   | 0,81       | 0,21            | 0,23  | 0,32            | 0,30  | 0,53            | 0,52  |
| 0,0001 $n_1$ ..         | 0,830                                   | »          | »               | »     | »               | »     | »               | »     |
| Cond. mol.<br>limite... | 0,860                                   | »          | »               | »     | »               | »     | »               | »     |

En coordonnées  $m_{\lambda}, \delta$  on a trois séries de points qui se répartissent au degré d'approximation des mesures (*voir* le Tableau) sur trois droites, lesquelles définissent pour les  $a_{\lambda}$  et  $b_{\lambda}$  les valeurs :

|                               | $\lambda_1.$ | $\lambda_2.$ | $\lambda_3.$ |
|-------------------------------|--------------|--------------|--------------|
| $a_{\lambda} \dots\dots\dots$ | 0,175        | 0,240        | 0,498        |
| $b_{\lambda} \dots\dots\dots$ | 0,402        | 0,565        | 0,798        |

Si l'on compare les  $a_{\lambda}$  obtenus à ceux qu'on a déduits de l'étude du nitrate, on constate qu'ils sont deux à deux égaux à l'ordre prévu d'approximation.

On peut remarquer que, pour la solution  $6n_1$ , les  $m_{\lambda}$  observés diffèrent sensiblement des  $m_{\lambda}$  calculés. La solution  $6n_1$  est d'ailleurs rouge vineux, au lieu qu'aux dilutions plus grandes le chlorure est rouge-groseille.

On peut d'autant mieux attribuer cette légère différence à un commencement de transformation de l'hydrate rouge  $\text{CoCl}^2, 6\text{H}^2\text{O}$  en hydrate bleu  $\text{CoCl}^2, 2\text{H}^2\text{O}$  qu'une dissolution sursaturée obtenue par refroidissement d'une solution saturée à la température d'ébullition est nettement violette.

## II. — SOLUTIONS ALCOOLIQUES.

Les solutions alcooliques de chlorure de cobalt sont bleues comme l'hydrate cristallisé  $\text{CoCl}^2, 2\text{H}^2\text{O}$ .

On a, comme pour le nitrate, étudié la série de concentrations :

$$\frac{n_1}{2}, \quad \frac{n_1}{8}, \quad \frac{n_1}{32}, \quad \frac{n_1}{64},$$

avec  $n_1 = 0,912$  éq.-grs.

Ces quatre solutions ont respectivement pour coefficients d'absorption :

| $n.$                             | $B_{\lambda_1}.$ | $B_{\lambda_2}.$ | $B_{\lambda_3}.$ |
|----------------------------------|------------------|------------------|------------------|
| $\frac{n_1}{2} \dots\dots\dots$  | 12,6             | 10,0             | 7,4              |
| $\frac{n_1}{8} \dots\dots\dots$  | 23,3             | 19,9             | 15,3             |
| $\frac{n_1}{32} \dots\dots\dots$ | 22,8             | 19,0             | 16,3             |
| $\frac{n_1}{64} \dots\dots\dots$ | 23,1             | 19,5             | 15,9             |

L'absorption est presque doublée quand on passe de la première solution à la seconde, puis reste sensiblement constante. La première solution est d'ailleurs violette, les autres bleues.

On interprétera, comme dans le cas du nitrate, la variation observée en admettant, d'une part, que les solutions alcooliques étendues contiennent exclusivement l'hydrate  $\text{CoCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$  et, d'autre part, que, dans les solutions concentrées, par suite d'une transformation d'une partie de l'hydrate  $\text{CoCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$  introduit en hydrate  $\text{CoCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ , une certaine quantité d'eau devenant disponible se mélange à l'alcool et que sa présence suffit à empêcher la déshydratation du surplus de chlorure. Autrement dit, on admettra que la différence de coloration entre les solutions alcooliques concentrées et les solutions étendues est due à ce que les premières contiennent un mélange des deux hydrates rouge et bleu, tandis que dans les secondes il n'existe que l'hydrate bleu.

Cette interprétation semble du reste justifiée par les faits suivants :

1° Si, prenant pour les  $B_\lambda$  les valeurs moyennes des coefficients des trois dernières solutions

$$B_{\lambda_1} = 23,1, \quad B_{\lambda_2} = 19,5, \quad B_{\lambda_3} = 16,0,$$

on calcule la proportion d'hydrate bleu contenu dans la solution  $\frac{n_1}{2}$  d'après la formule

$$m_{\lambda_2} = x B_{\lambda_2} + (1 - x) b_{\lambda_2},$$

avec l'hypothèse, d'ailleurs vraisemblable, que le degré de dissociation de la solution est sensiblement nul, puis qu'à l'aide de la valeur de  $x$  ainsi calculée on détermine les coefficients  $m_{\lambda_1}$  et  $m_{\lambda_3}$  de la solution, on arrive au résultat suivant :

| $x.$      | $m_{\lambda_1}$ |          | $m_{\lambda_3}$ |          |
|-----------|-----------------|----------|-----------------|----------|
|           | calculé.        | observé. | calculé.        | observé. |
| 0,50..... | 11,9            | 12,6     | 8,2             | 7,4      |

Les valeurs calculées ne diffèrent pas de plus de  $\frac{1}{10}$  des valeurs mesurées.

2° Si l'on additionne progressivement d'eau des solutions alcooliques étendues, elles deviennent successivement violettes, rouge-lilas, rouge vineux et finalement rouge-groseille; autrement dit, elles présentent toute l'échelle de colorations qu'on peut obtenir par le mélange en diverses proportions des deux couleurs bleue et rouge. Le Tableau qui suit donne en particulier les coefficients de trois solutions de concentration  $\frac{n_1}{8}$  et contenant respectivement 5, 10 et 25 pour 100 d'eau.

| Pour 100 d'eau.        | $m_{\lambda_1}$ . | $m_{\lambda_2}$ . | $m_{\lambda_3}$ . |
|------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| 5 (violet).....        | 7,9               | 6,8               | 5,1               |
| 10 (rouge vineux)...   | 2,42              | 2,01              | 1,55              |
| 25 (rouge-groseille).. | 0,36              | 0,46              | 0,72              |

### III. — MÉLANGES DE CHLORURE DE COBALT ET D'AUTRES ÉLECTROLYTES.

En additionnant le  $\text{CoCl}_2$  d'un autre électrolyte, on se rend compte une fois de plus de l'indépendance complète entre l'ionisation et l'état d'hydratation de la molécule. Les déterminations faites témoignent, en outre, d'une très forte affinité du sel étudié pour l'eau, affinité déjà mise en évidence par l'examen des solutions aqueuses.

Si l'on sature, par exemple, une solution tétranormale de  $\text{CoCl}_2$ , de  $\text{KCl}$  ou de  $\text{SrCl}_2$  solides, on constate que la couleur reste rouge-groseille bien que la concentration globale des solutions réalisées soit très élevée.

D'autre part une solution décime de  $\text{CoCl}_2$  faite dans une liqueur de  $\text{ZnCl}_2$  de densité 1,8 et dont la teneur en chlorure est supérieure à 60 pour 100 a pour coefficients d'absorption

$$m_{\lambda_1} = 0,41, \quad m_{\lambda_2} = 0,54, \quad m_{\lambda_3} = 0,87,$$

c'est-à-dire sensiblement ceux qui correspondent à la

molécule d'hydrate rouge. L'ionisation de la solution est à peu près nulle et, malgré la valeur considérable de la concentration, l'hydratation du sel de Co n'est pas modifiée.

Il est cependant possible de déterminer, à la température ordinaire, le passage au moins partiel du  $\text{CoCl}_2$  à l'état d'hydrate bleu, par l'addition à ses solutions de déshydratants très énergiques.

Une solution hexanormale de  $\text{CoCl}_2$ , par exemple, additionnée progressivement d'acide acétique cristallisable passe par les teintes successives : rouge vineux, violet rouge, violet bleu, bleu. Cette dernière teinte, toutefois, ne s'établit qu'après précipitation d'une partie du chlorure sous forme de cristaux rouges.

Le Tableau qui suit donne les coefficients de trois solutions réalisées en étendant la solution hexanormale de 1, 2 et 4 fois son volume d'acide acétique cristallisable. La dernière de ces solutions, abandonnée à elle-même, laissait peu à peu déposer des cristaux de chlorure rouge :

| $n$ .                                             | $m_{\lambda_1}$ . | $m_{\lambda_2}$ . | $m_{\lambda_3}$ . |
|---------------------------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| $\frac{6n_1}{2}$ ( $\frac{1}{2}$ acide acétique). | 3,93              | 3,49              | 3,01              |
| $\frac{6n_1}{3}$ ( $\frac{2}{3}$ acide acétique). | 4,51              | 3,72              | 3,60              |
| $\frac{6n_1}{5}$ ( $\frac{4}{5}$ acide acétique). | 6,02              | 5,25              | 4,60              |

Si l'on calcule d'après les  $m_{\lambda_1}$  la proportion  $x$  d'hydrate bleu contenu dans ces trois solutions et que de la valeur de  $x$  ainsi déterminée on déduise les  $m_{\lambda_2}$  et  $m_{\lambda_3}$  correspondants, on arrive aux résultats suivants :

| $n$ .                  | $x$ . | $m_{\lambda_2}$ . | $m_{\lambda_3}$ . |
|------------------------|-------|-------------------|-------------------|
| $\frac{6n_1}{2}$ ..... | 0,15  | 3,39              | 3,08              |
| $\frac{6n_1}{3}$ ..... | 0,18  | 3,86              | 3,54              |
| $\frac{6n_1}{5}$ ..... | 0,24  | 5,09              | 4,45              |

Les valeurs calculées ne diffèrent pas de plus du dixième des valeurs directement mesurées et témoignent qu'il s'agit bien, en la circonstance, non d'un composé particulier, mais d'un mélange des deux hydrates bleu et rouge du  $\text{CoCl}_2$ .

Au surplus si l'on réalise dans l'acide cristallisable lui-même une solution au  $\frac{1}{100}$  de  $\text{CoCl}_2$ , on obtient une liqueur bleue ayant sensiblement même absorption que les solutions alcooliques étendues :

$$m_{\lambda_1} = 22,4, \quad m_{\lambda_2} = 20,3, \quad m_{\lambda_3} = 15,2.$$

On a également étudié les changements de coloration provoqués par l'addition au  $\text{CoCl}_2$  d'une certaine quantité d'acide chlorhydrique.

Si l'on prépare des solutions décimes de chlorure dans des liqueurs de plus en plus riches en  $\text{HCl}$ , on observe que la couleur passe par toute la gradation de teintes signalée à propos des mélanges d'eau et d'alcool. Toutefois l'analogie est purement qualitative, ainsi qu'en témoigne le Tableau suivant :

| Pour 100 $\text{HCl}$ .                | $m_{\lambda_1}$ . | $m_{\lambda_2}$ . | $m_{\lambda_3}$ . | $m_{\lambda_4}$ . | $m_{\lambda_5}$ . |
|----------------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| 20 (groseille).....                    | 0,19              | 0,39              | 0,63              | 0,22              | 2,74              |
| 40 (vineux).....                       | 0,67              | 0,67              | 0,93              | 1,19              | 3,19              |
| 60 (violet).....                       | 3,89              | 3,27              | 3,19              | 22,9              | 5,31              |
| 80 (bleu).....                         | 13,4              | 6,4               | 2,29              | 147,0             | 4,26              |
| Valeurs corresp. des $b_{\lambda}$ ... | 0,40              | 0,56              | 0,80              | 0,12              | 3,24              |
| Valeurs corresp. des $B_{\lambda}$ ... | 23,1              | 19,5              | 16,0              | 36,0              | 8,2               |

Comme on le voit, l'absorption de la dernière solution est notablement supérieure dans la partie rouge du spectre à celle des solutions alcooliques, alors qu'elle lui est au contraire très inférieure dans la partie verte. Ce fait d'exception ne peut s'interpréter que par l'existence dans les solutions étudiées d'un composé nouveau qui peut être d'ailleurs soit un chlorhydrate de chlorure, soit un troisième hydrate de  $\text{CoCl}_2$  moins hydraté que l'hydrate

alcoolique. Cette dernière hypothèse semble vraisemblable si l'on tient compte des propriétés déshydratantes énergiques de l'acide chlorhydrique et de ce que la petite masse de chlorure sur laquelle agit l'acide devrait être transformée, dans toutes ces solutions, complètement en chlorhydrate, si celui-ci existait.

On peut remarquer au surplus que, dans la partie  $\lambda_3$ — $\lambda_6$  du spectre, l'absorption passe par un maximum quand on fait croître la quantité d'acide. Il semble par suite que la déshydratation se fasse en deux phases : dans la première, passage de la solution aqueuse pure à la solution à 60 pour 100, transformation de l'hydrate  $\text{CoCl}^2, 6\text{H}^2\text{O}$  en hydrate  $\text{CoCl}^2, 2\text{H}^2\text{O}$ ; dans la seconde, passage de la solution à 60 pour 100 à des teneurs plus grandes en acide, transformation de l'hydrate  $\text{CoCl}^2, 2\text{H}^2\text{O}$  en une molécule encore moins hydratée.

#### Conclusions.

Les résultats qui précèdent peuvent se résumer dans les quelques énoncés suivants :

1° L'ion, tel qu'il est défini par les mesures de conductibilité, a une couleur propre indépendante de la molécule qui lui a donné naissance et de celles auxquelles il peut être mélangé.

2° L'addition à un électrolyte coloré d'un électrolyte incolore modifie la couleur du premier en agissant à la fois sur son état d'ionisation et son état d'hydratation. Les deux actions sont indépendantes : la première est surtout liée à la masse d'électrolyte ajoutée, sans que la nature de celui-ci intervienne de façon sensible ; la seconde est au contraire avant tout fonction de la nature de l'électrolyte étranger et de sa tendance à former lui-même des hydrates.

3° Dans les dissolvants organiques purs, la molécule est à un état d'hydratation déterminé, inférieur en général à celui des solutions aqueuses.

Le dissolvant organique joue vis-à-vis de l'électrolyte le même rôle de déshydratant qu'un électrolyte étranger. Dans un mélange d'eau et de dissolvant organique, l'état d'hydratation est réglé par l'énergie déshydratante du dissolvant et par le rapport des solubilités de l'électrolyte dans l'eau et le dissolvant organique.

Il est évident que ces divers énoncés doivent encore être considérés comme particuliers aux quelques sels qui ont été étudiés. Ceux-ci sont trop peu nombreux pour que les résultats qui se déduisent de leur étude puissent être généralisés. En particulier ces résultats ne sauraient s'appliquer aux électrolytes qui, par leur mélange avec un autre électrolyte ou par leur dissolution dans un dissolvant organique, donnent naissance à de nouveaux composés définis et isolables.

Toutefois, de ces quelques recherches on peut tirer dès à présent une indication et, en ce qui concerne la théorie des ions, une conclusion.

En premier lieu, il sera prématuré de conclure du changement de coloration qu'apporte, dans une solution, l'addition d'un élément étranger incolore à une combinaison entre cet élément et l'élément coloré de la solution. On devra au préalable s'assurer qu'il n'est pas possible de réaliser la même coloration par l'adjonction, à une dissolution organique de l'élément coloré, d'une certaine quantité d'eau.

A un autre point de vue, puisque la dissociation électrolytique et l'hydratation se modifient de façon indépendante, on ne peut admettre que la première soit la conséquence d'une modification dans l'état d'hydratation de la molécule; autrement dit, au point de vue de la coloration, la théorie des hydrates ne peut rendre compte des phénomènes observés.

---

## BIBLIOGRAPHIE.

- G. GOUY, Recherches photométriques sur les flammes colorées (*Thèse de doctorat*, Paris, 1879).
- F. KOHLRAUSCH et L. HOLBORN, Das Leitvermögen der Electrolyte (Leipzig, 1900).
- 
1888. — G. KRÜSS, Rapports entre la constitution et le spectre d'absorption des composés organiques (*Zeitschrift der physikalische Chemie*, t. II, p. 312-337).
- F. STENGER, Variations régulières du spectre d'absorption d'un corps (*Annalen der Physik und Chemie*, t. XXXIII, p. 577-586).
1891. — O. KNOBLAUSCH, Analyse du spectre d'absorption des solutions très diluées (*Ann. der Ph. und Chem.*, t. XLIII, p. 738-783).
- J.-G. MAC-GREGOR, Changements du spectre d'absorption des sels avec la température et la concentration (*Trans. Roy. Soc. Canada*, t. III, p. 27-41).
1892. — W. OSTWALD, Sur la couleur des ions (*Zeitschr. d. phys. Chem.*, t. IX, p. 579-602).
- W. STORTENBEKER, Changements de couleur des solutions de chlorure de cobalt (*Verslager kon. Acad. von Wetensch. Amsterdam*, p. 160-163).
- TH. EWAN, Spectres d'absorption de quelques sels de cuivre en solution aqueuse (*Phil. Mag.*, 5<sup>e</sup> série, t. XXXIII, p. 317-342).
- H.-M. VERNON, Dissociation des électrolytes en solution aqueuse d'après des mesures colorimétriques (*Ch. News*, t. LXVI, p. 104-114, 141-152).
1893. — G. MAGNANINI, Sur l'hypothèse de la couleur des ions (*Zeitschr., der phys. Chem.*, t. XII, p. 57).
- J. WAGNER, Sur la coloration des ions (*Zeitschr. der phys. Ch.*, t. XXII, p. 320).
- P. SABATIER, Sur le bromure de cuivre (*Comptes rendus*, t. CXVIII, p. 980-982).
- W. LAPRAIK, Spectres d'absorption de quelques combinaisons chromées (*Zeitschr. für prakt. Chem.*, 2<sup>e</sup> série, t. XLVII, p. 305-342).

- G. MAGNANINI et T. BENTIVOGLIO, Spectres d'absorption de quelques chromoxalates de la série bleue (*Rendic. Roy. Acc. Lincei*, 5<sup>e</sup> série, 2<sup>e</sup> sem., p. 17-23).
1894. — P. SABATIER, Spectres d'absorption des solutions de bromure de cuivre dans l'acide bromhydrique (*Comptes rendus*, t. CXVIII, p. 1144-1146).
- P. SABATIER, Sur un bromhydrate de bromure de cuivre et un bromure double de cuivre et de potassium rouges (*Comptes rendus*, t. CXVIII, p. 1260-1268).
- J.-H. KASTLE, La couleur des sels en solution (*Amer. Chem. Journ.*, t. XVI, p. 326-340).
- TH. EWAN, Spectres d'absorption des solutions diluées (*Proc. Roy. Soc. London*, t. LVI, p. 286-288).
- L. ANDREWS, Quelques propriétés des solutions de sulfocyanure de fer (*Ch. News*, t. LXX, p. 165-166).
1895. — P. SABATIER, Spectre d'absorption du bromure de cuivre (*Comptes rendus*, t. CXVIII, p. 1042-1045).
- E. THIELE, Étude spectrophotométrique des solutions diversement colorées d'iode (*Zeitschr. für prakt. Chem.*, t. XVI, p. 147-156).
- E.-L. NICHOLS et M.-L. SPENCER, Influence de la température sur la transparence des solutions (*Phys. Rev.*, t. II, p. 344-360).
- A. ETARD, Origine moléculaire des bandes d'absorption du cobalt et du chrome (*Comptes rendus*, t. CXX, p. 1057-1060).
- M.-C. LEA, Relations entre les couleurs des ions, des atomes et des molécules (*Sill. Journ.*, t. XLIX, p. 357-374).
- G. MAGNANINI, Sur l'hypothèse de la couleur des ions (*Rendic. Roy. Acc. Lincei*, 5<sup>e</sup> série, 2<sup>e</sup> sem., t. IV, p. 60-63).
- G. MAGNANINI, Spectres d'absorption de quelques chromosulfocyanates (*Gazz. Chim. ital.*, t. XXV, p. 373-379).
- TH. EWAN, Spectres d'absorption des solutions diluées (*Proc. Roy. Soc. London*, t. LI, p. 117-161).
1896. — F.-G. DONNAN, Recherches sur les rapports entre la dissociation électrolytique et le pouvoir absorbant des solutions (*Zeitschr. für prakt. Chem.*, t. XIX, p. 465).

- F.-G. DONNAN, Dépendance de la couleur des solutions de la nature du dissolvant (*Nature*, t. LIV, p. 55).
- W. SPRING, Sur la transparence des sels incolores pour la lumière (*Bull. Acad. Roy. Belg.*, t. XXXI, p. 640-954).
- M.-G. LEA, La couleur des ions, des atomes et des molécules (*Ch. News*, t. LXXIII, p. 250-262).
1897. — G. CARRARA et MINOZZI, Sur la couleur des ions (*Gaz. Chim. Ital.*, t. XXVII, 2<sup>e</sup> sem., p. 455-467).
1898. — G.-J. KATZ, Déplacement de la bande d'absorption avec le milieu dissolvant (*Inaug. Diss.*, Erlangen).
1899. — J.-H. KASTLE, Couleur des combinaisons de brome et d'iode (*Amer. Chem. Journ.*, t. XXI, p. 398-413).
- LIVEING, Variations d'intensité des bandes d'absorption des sels de didyme solubles dans l'eau et leur rapport avec la théorie ionique sur la couleur des solutions (*Proc. Cambridge Soc.*, t. X, p. 40-44).
1900. — LIVEING, Influence de la température et des divers solvants sur les spectres d'absorption des sels de didyme et d'erbium (*Proc. Camb. phil. Soc.*, t. X, p. 213-214).
- LIVEING, Influence de la concentration, de la température et autres agents sur les spectres d'absorption des sels de didyme et d'erbium en solution (*Camb. phil. Trans.*, t. XVIII, p. 298-313).
- W. MARCKWALD, Sur la couleur de l'acide picrique et de ses solutions (*Chem. Ber.*, t. XXXIII, p. 1128).
- J.-H. KASTLE, Influence des températures très basses sur la couleur du brome et de l'iode (*Chem. News*, t. LXXXII, p. 90-91).
1901. — A. HAGENBACH, Spectres d'absorption des composés de l'iode en solution (*Ann. der Physik*, t. V, p. 276-312).

*Vu et approuvé :*

Lyon, le 17 juillet 1902.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,  
G. DEPÉRET.

*Vu et permis d'imprimer :*

Lyon, le 17 juillet 1902.

LE RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE LYON,  
G. COMPAYRÉ.

---

---

## SECONDE THÈSE.

---

### PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTE.

---

Tonométrie-ébullioscopie. Application à la détermination d'un poids moléculaire.

*Vu et approuvé :*

Lyon, le 17 juillet 1902.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

G. DEPÉRET.

*Vu et permis d'imprimer :*

Lyon, le 17 juillet 1902.

LE RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE LYON,

G. COMPAYRÉ.





---

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS,  
32652      Quai des Grands-Augustins, 55.

---